# 目 录

# 第一章　群的概念

## 1.1　群的必要条件

群论的主要内容是对由 $A$、$B$、$C$、… 等元素所构成的某集合 $G$，制订出一个定律来进行研究。这样做的方便之处，在于通常是用一些符号和乘法运算的术语来描述一个群的结构及其元素。若任何两个元素 $A$ 和 $B$ 具有唯一的一个积 $C$，即 $AB=C$，那末群的一个典型的性质是，$C$ 是群 $G$ 本身的一个元素。

必要条件：

对有限或无限个元素构成的集合 $G$，定义一个组合律，并假若满足下列条件，则 $G$ 就构成一个群。

（i）封闭性。对于 $G$ 中每一有序偶的元素 $A$ 和 $B$ 来说，$G$ 中必有一个等于 $A$ 和 $B$ 乘积的元素 $C$：

$$C=AB \tag{1.1}$$

（ii）结合律。若 $A$、$B$ 和 $C$ 是 $G$ 中三个任意的元素，则：

$$(AB)C=A(BC) \tag{1.2}$$

（iii）恒等元素或单位元素。$G$ 中含有一个称之为恒等元素或单位元素 $E$，此元素能使 $G$ 中的每一个元素 $A$ 都满足：

$$AE=EA=A \tag{1.3}$$

（iv）逆元素或倒易元素。对应于 $G$ 中的每一个元素 $A$，必然还存在一个元素 $A^{-1}$，称之为 $A$ 的逆，它们之间的关系为：

$$AA^{-1}=A^{-1}A=E \tag{1.4}$$

群论将所涉及的抽象数学实体，用多种方式来形象化。群的性质是通过有关的特定物理系统所呈现出的各种性质来引入计算

的，如对称性。然而应该指出，群性质的这种形式在一般情况下同样是正确的。

**群的阶** 群中所包含元素的数目叫做群的阶。

**子群** 当群元素的任一子集合本身也是一个群时，这种子集合就叫做子群。满足下列条件的一个集合 $S$，就称 $S$ 是 $G$ 的一个子群：(i) $S$ 中的全部元素也都存在于 $G$ 中；(ii) $S$ 中任意两个元素 $A$ 和 $B$ 的乘积 $AB$ 也存在于 $S$ 中；(iii) $S$ 中的所有元素都满足上述群的四个必要条件。很明显，子群必须包括恒等元素。凡其阶低于群的阶的子群，都称为"真"子群。

## 1.2 相似变换、共轭元素和类

假若 $A$ 和 $X$ 是群的两个元素，并且 $X^{-1}AX$ 等于群的某个元素 $B$，那末我们就说 $B$ 是 $A$ 借助于 $X$ 所得的相似变换。也称 $A$ 和 $B$ 是共轭的。下列共轭元素的性质是重要的。

(i) 每一个元素与其自身共轭。$A=X^{-1}AX$。

(ii) 若 $A$ 与 $B$ 共轭，则在群中必有某个元素 $Y$，它能将 $A$ 变换成 $B$。用符号来表示就是若 $A=X^{-1}BX$，那末 $B=Y^{-1}AY$。

(iii) 若 $A$ 与 $B$ 及 $C$ 共轭，则 $B$ 与 $C$ 互相共轭。

互为共轭元素的一个完整集合称为群的类。一个群中所有类的阶必定是这个群的阶的整数因子。任取群 $G$ 的一个元素 $A$，与群中另一任意元素 $D$ 所产生的各种积 $DAD^{-1}$ 的集合，就可构成为一个类。由于 $EAE^{-1}=A$，所以 $A$ 本身自成为一类。

**阿贝耳群** 在一个群中，若所有元素都是可交换的话，就称为阿贝耳群。在阿贝耳群中，每一个元素都自成为一类。

## 1.3 乘法表

在群的抽象理论中，虽然元素的性质没有被指定，但只要全部

可能的乘积 $AB$ 是知道的，或者是可确定的，那末群也就被指定了。对于一个有限的 $g$ 阶群来说，它有 $g^2$ 个乘积，这些乘积可排列成 $g\times g$ 的乘法表。用 $E$、$A$、$B$、$C$、$D$、$F$(这里的 $E$ 为恒等元素)来表示一个六阶群的诸元素，其乘法表列在表 1.1 中。

表 1.1

| | E | A | B | C | D | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| E | E | A | B | C | D | F |
| A | A | B | E | F | C | D |
| B | B | E | A | D | F | C |
| C | C | D | F | E | A | B |
| D | D | F | C | B | E | A |
| F | F | C | D | A | B | E |

在标有 $C$ 的行和标有 $D$ 的列的交叉点上的元素就是乘积 $CD$。即 $CD=A$。上表的组合法则可用服从前面所述的群的四个必要条件来验证。

因为任两个元素的乘积都是六个元素集合中的一个，所以系统是封闭的(条件 i)。

结合律(条件 ii)可验证如下：

$$(AC)D=FD=B$$

$$A(CD)=AA=B$$

$$D(CB)=DF=A$$

$$(DC)B=BB=A$$

表 1.1 就对角线来说是不对称的，这表明一般来说 $XY\neq YX$，因此它是一个非阿贝耳群。

表中的行和列可以重排，重排本身并不会影响乘法表的本质。有时这样做是方便的，即在指定的列*中不用元素本身而用它们的

* 原书为行，现改成列——译者注。

表 1.2

| | $E$ | $A$ | $B$ | $C$ | $D$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $E$ | $E$ | $A$ | $B$ | $C$ | $D$ | $F$ |
| $A^{-1}$ | $B$ | $E$ | $A$ | $D$ | $F$ | $C$ |
| $B^{-1}$ | $A$ | $B$ | $E$ | $F$ | $C$ | $D$ |
| $C^{-1}$ | $C$ | $D$ | $F$ | $E$ | $A$ | $B$ |
| $D^{-1}$ | $D$ | $F$ | $C$ | $B$ | $E$ | $A$ |
| $F^{-1}$ | $F$ | $C$ | $D$ | $A$ | $B$ | $E$ |

逆元素来代替。这样，表 1.1 就变成表 1.2 的形式。

在上面这种类型的乘法表中，对角线的位置全都被恒等元素所占据。

**群乘法表的性质**

(i) 一个给定的元素在指定的行或列中出现一次而且只能出现一次。

**证明**：在 $A$ 行中选出一些元素，并令 $B_1$ 和 $B_2$ 是这样的元素，即使 $AB_1=F$ 和 $AB_2$ 也等于 $F$。在 $AB_1=F$ 及 $AB_2=F$ 式两边都用 $A^{-1}$ 左乘。就可得到 $B_1=A^{-1}F$ 及 $B_2=A^{-1}F$。因此 $B_1$ 和 $B_2$ 不可能是两个不同的元素。由于在行或在列中与在 $G$ 中有同样多的元素，因此在行或列中所有元素只能出现一次，而且必须出现一次。

(ii) 每一个行或列与所有其他的行或列是不相同的。这个结论可从(i)直接得出。

(iii) 对于一个阿贝耳群来说，其乘法表穿过主对角线是对称的。

## 1.4 群的种类

**循环群**

若由一个元素能生出整个群的 $n$ 个元素，这种群就称为循环

群。用生成元素 $A$ 可写成：$A$、$A^2$、$A^3$、…、$A^n$，其中必有一个是恒等元素。$n$ 为群的阶。每一个循环群都是阿贝耳群，但反之阿贝耳群不一定都是循环群。

**有限群**

用有限个元素构成的群，称为有限群。这类群特别重要。对于一个有限群来说，其基本条件是与以下诸方面相关连的：

一个有限个元素集合的组合律，若满足下列条件就定义为构成一个有限群。

（i）就乘法来说集合是封闭的；

（ii）结合律成立；

（iii）可以进行右消和左消，即 $AX=BX$ 及 $YA=YB$，两式都意味着 $A=B$；

（iv）每个群都有一个有限的阶 $n$，而且 $A^n=E$。$E$ 是一个顺序为 1 的元素，而其他元素的顺序高于一号元素。

（v）用 $G$ 中的任一个元素 $B$ 遍乘 $G$ 中的每一个元素 $A_i$，即 $A_iB=A_i$，这样再生出的 $G$ 群，通常有不同的排列顺序。这也称为“重排定理”，它可用群的乘法表的性质来证明。

集合 1、$i$、$-1$、$-i$ 构成了一个有限的阿贝耳群。

**同构群**

若 $G(A、B、\cdots)$ 和 $G'(A'、B'、\cdots)$ 两个群的元素之间能建立 (1, 1) 对应的关系，例如 $AB=C$ 和 $A'B'=C'$，或者用符号表示为 $(AB)'=A'B'$ 时，这两个群就称为同构群。尽管同构群间的元素可以有不同的符号和性质，但同构群仍有相同的结构。

下面两个四阶群是同构的，其组合律表示在符号后面的括号内。

（i）数：1、$i$、$-1$、$-i$（一般乘法）；

（ii）矩阵：

$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}0 & 1\\-1 & 0\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}0 & -1\\1 & 0\end{pmatrix}$(矩阵乘法)。

若将上面两组元素都用 $E$、$A$、$B$、$C$ 来表示，则对两者都适用的乘法表为：

|  | $E$ | $A$ | $B$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|
| $E$ | $E$ | $A$ | $B$ | $C$ |
| $A$ | $A$ | $B$ | $C$ | $E$ |
| $B$ | $B$ | $C$ | $E$ | $A$ |
| $C$ | $C$ | $E$ | $A$ | $B$ |

同构，意味着两个群元素之间有一一对应的关系。若出现有一个元素对多个元素相对应的群，就称为同态群。

**不变子群**

当 $G$ 的一个子群 $H$ 是完全由 $G$ 的完整的类所构成时，这 $H$ 就称为"不变子群"。在一个不变子群 $H$ 中的算符有这样的性质，即对于 $G$ 中的全部 $S$ 来说，若 $A$ 是在 $H$ 中，则 $S^{-1}AS=B$ 也必在 $H$ 中。

**直积群**

假若 $G_1$ 和 $G_2$ 是两个这样的群，即 (i) 两者有相同的组合法则；(ii) $G_1$ 中的元素可以与 $G_2$ 中的元素相交换；(iii) 两个群间除恒等元素外，不存在别的共同元素。那么，当 $A_1A_2=K$ 而构成一个群 $G$ 时，此 $G$ 就称为 $G_1$ 和 $G_2$ 的"直积群"。用符号可写成：

$$G=G_1\times G_2$$

**置换群**

$n$ 个不同物体之间的重排操作本身叫做置换群。物体可用字母来表示，或者简单地用数目字 1、2、3、…、$n$ 来表示。若置换是用 $a_1$ 替换 1、用 $a_2$ 替换 2…用 $a_n$ 替换 $n$，这里的 $a_1$、$a_2$、…、$a_n$ 有相同的顺序，我们就可写成：

$$A=\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & \cdots & n \\ a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & \cdots & a_n \end{pmatrix}$$

这表明，第一行中的每一个数目字都可用紧接在下面的第二行中与之相对应的符号来替换。

如上面所表示的这种类型的排列，对于 $n$ 个物体来说就有 $n!$ 个不同的置换。$n$ 个物体全部置换的集合，构成一个 $n!$ 阶的 $P_n$ 群。它也叫做 $n$ 度的对称群。

**练习**

试证明矩阵$\begin{pmatrix} x & p \\ p & y \end{pmatrix}$简化的对角化形式，可用 $R=\begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$通过相似变换来得到，这里的 $\tan 2\phi=2p/(x-y)$。

# 第二章　分子的对称性和对称操作

一些分子比另一些分子更为对称；或者说一些分子具有高的对称性，而另一些分子却具有低的对称性。为了把对称性概念应用来分析分子和晶体的结构，就必须制订出一些关于对称性概念的严格准则。分子的对称元素和由这些元素所产生的对称操作是制订这些准则的工具。对称元素及其操作是互相联系而不可分的。对元素和操作的含义的领会将对制订这些准则有所帮助。

## 2.1　对称操作

一个对称操作是物体的一种运动，按这种方式运动后，物体上的每一个点都与物体在它的新构型中的一个等价点(有时是相同点)相重合。在运动前后物体的位置和取向都是不可辨别的。对称操作的效应是把物体引入一个与原始构型不能辨别的等价构型中，但未必要求与原始构型完全恒等。

## 2.2　对称元素

对称元素是一个几何实体，如一条线、一个平面或一个点。与这些几何实体相关联，可以完成一个或几个对称操作。一个对称操作只有与对称元素相关联时才能被定义；而一个对称元素的存在只有通过它来实现适当对称操作的可能性来证实。

对称元素及其相应的对称操作列在表 2.1 上。

对称操作对分子的所有物理性质不会产生任何影响，分子和晶体对称性质的全部应用，正是以此事实及其推论为依据的。

表 2.1

| 对称元素 | 对称操作 |
|---|---|
| 1. 平面 | 平面上的反映。 |
| 2. 对称中心或反演中心 | 所有原子通过中心的反演。 |
| 3. 真轴 | 绕轴的一次或多次转动。 |
| 4. 非真轴 | 继转动之后，在垂直于转轴平面上的反映。 |

## 2.3 对称操作的各种类型

**(1) 恒等操作—$E$。**

这个操作的变化为零，并使所有原子都留在原来的位置上。用 $E$ 来表示恒等操作。

**(2) 绕对称轴的转动—$C(\theta)$。**

若将一个分子使其绕某轴转动 $\theta$ 角后，能使分子恰好重合，那么接着以相同的角度再转动 $n$ 次(这里的 $n$ 为整数)，就一定能使分子与其原始构型完全重合。如果 $\theta$ 是一个转动的最小角度，即 $n\theta=2\pi$。则用 $C_n$ 来表示对称操作 $C(2\pi/n)$，并称此转轴为 $n$ 重对称轴。

绕对称轴转动 $k$ 次，可用 $C_n^k$ 来表示所转过的角度为 $(2\pi/n)k$。显然 $C_n^k\cdot C_n^1=C_n^{k+1}$。若将转动 $C_n$ 运用 $n$ 次，分子就回复到它的原始位置上。这与对称操作 $E$ 的效应相等价。因此，$C_n^n=E$。

甲烷分子可提供作为说明转动这个对称操作的恰当例子。甲烷是四面体型分子。四个氢原子位于立方体的四个角上，而碳原子在立方体的中心。$X$、$Y$ 和 $Z$ 轴分别垂直于立方体的表面，碳原子位于坐标系的原点上。

分别绕 $X$、$Y$ 和 $Z$ 轴的 $C_2$ 转动，都能使全部氢原子运动到一个等价的位置上。这三个轴是用 $C_2$ 来表示的二重对称轴。

**(3) 在对称面上的反映—$\sigma$。**

分子在同一平面上反映两次的效果是使分子回复到它的原始位置上，即 $\sigma^2=E$。在甲烷分子中，穿过一对氢原子和碳原子的任一平面，都是一个对称面，所以甲烷分子有六个 $\sigma$ 型的对称操作。

**(4) 转动反映或非真转动*—$S_n$。**

从图 2.1 可以看到，无论是绕 $z$ 轴转动 $2\pi/4$ 角，还是在 $XY$ 平面上的反映，这两个操作本身都不是四面体的对称操作。然而，这两个操作组合在一起却产生一个对称操作，而不管它们的先后顺序如何都得到相同的结果。这种类型的组合操作称为转动反映或非真转动，用符号 $S_n$ 来表示。此符号代表绕某轴转动 $2\pi/n$ 角后，再在一个垂直于此轴的平面上反映的组合。因此

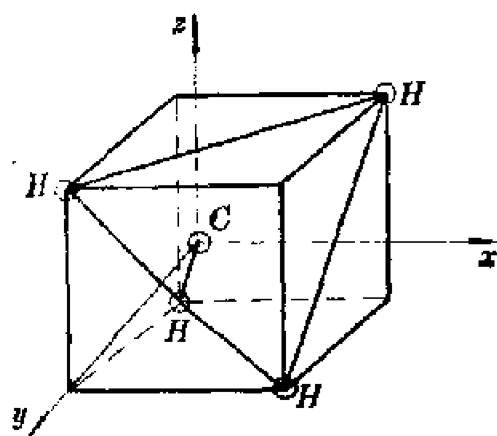



图 2.1 甲烷分子

$$S_n=\sigma_h\cdot C_n。$$

将 $S_n$ 运用两次，也就是将 $\sigma_h$ 反映两次和将 $C_n$ 转动两次。因为连续重复两次反映，只不过是恒等操作，所以运用两次 $S_n$ 的净结果仅是转过一个 $2(2\pi/n)$ 的角度。从而我们可以写成：

$$S_n^2=C_n^2$$

总的来说，将 $S_n$ 运用 $k$ 次，若 $k$ 为奇数，则 $S_n^k=\sigma_h C_n^k$；若 $k$ 为偶数，则 $S_n^k=C_n^k$。若 $n$ 为奇数，则

$$S_n^n=\sigma_h C_n^n=\sigma_h \quad 及 \quad S_n^{n+1}=\sigma_h^2 C_n^{n+1}=C_n。$$

**(5) 对称中心上的反演—$i$。**

若 $O$ 为对称中心，反演 $i$ 的效应是使分子中的任一点运动到 $PO$ 线上的 $P'$ 点上，使 $PO=OP'$。由此可见，$i$ 是非真转动转过

* 原书误为非真反映——译者注。

180° 角的一种特殊情况。因此

$$i=S_2=\sigma_h C_2$$

在同一对称中心上反演两次，将使分子回复到它的原来位置，所以

$$i^2=E_{\circ}$$

这些对称元素及其相应的对称操作表示在图 2.2 上。

苯和 $SF_6$ 分子具有对称中心；而甲烷分子没有对称中心。甲烷分子中的二十四个明显不同的对称操作列举如下：

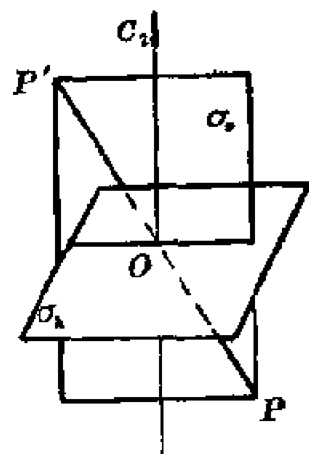


图 2.2 对称元素

（i）一个恒等操作 $E$；

（ii）绕 $x$、$y$ 和 $z$ 轴的三个 $C_2$ 转动；

（iii）分别绕四个 C—H 键的四个 $C_3$ 转动；

（iv）分别绕四个 C—H 键的四个 $C_3^2$ 转动；

（v）包含一对氢原子和一个碳原子的六个平面上的六个 $\sigma_h$ 反映；

（vi）分别绕 $x$、$y$、$z$ 轴的三个 $S_4$ 非真转动，以及

（vii）分别绕 $x$、$y$、$z$ 轴的三个 $S_4^3$ 非真转动。

如在甲烷这样一些四面体型分子中，其对称操作为（$E$、$3C_2$、$8C_3$、$6\sigma_h$、$6S_4$）。

对称操作的集合构成一个构型的对称群，它遵从群论的全部基本条件。

## 2.4 对称点群

倘若一个分子所具的全部对称元素都是知道的，那末应用每一个元素就可产生全部的对称操作。对称操作的这种完整表格，满足数学群的四条准则。在对称操作的完整集合中，任意两个操

作的每一个可能乘积也必是此集合中的一个操作。

让我们设想在一个 $XY_3$ 平面型分子上能实现的一组操作为例子。在此分子上可实现的有关的一组对称操作包括：

$E$、$C_3$、$C_3^2$、$C_2$、$C_2'$、$C_2''$、$\sigma_v$、$\sigma_v'$、$\sigma_v''$、$\sigma_h$、$S_3$ 及 $S_3^2$。除此之外，不可能再有其他的对称操作。

从图 2.3 可以看到：$\sigma_v C_3 = \sigma_v'$。用类似的方法，可以核对全部组合，从而可看出此集合是完整的。

对于所有对称操作的乘积来说，结合律显然是适用的。

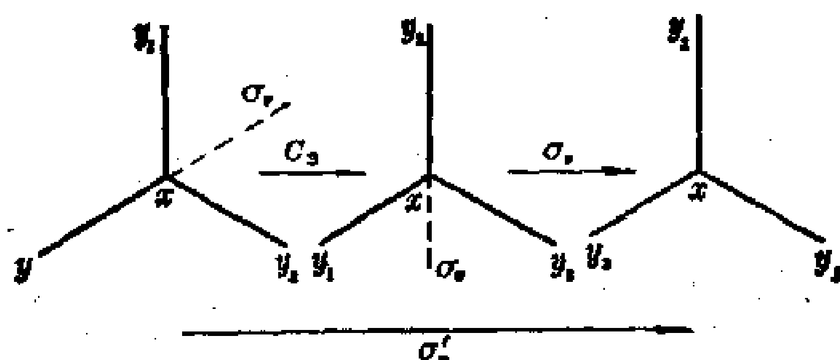



图 2.3　对称操作的组合

第三个条件是存在一个群元素 $E$，致使 $EX = XE = X$。$C_n^n$ 和 $\sigma^2$ 就是组合产生恒等操作的例子。

第四个也是最后一个条件是，每一个群元素都有一个逆元素也可得到满足。给定一个操作的逆可以用第二个操作来阐明，即它的效应恰好抵消了给定的第一个操作的效应。一个操作 $R$ 的倒易操作 $S$，必须使 $RS = SR = E$。例如平面上的反映 $\sigma$ 本身就是它的逆操作。所以 $\sigma \times \sigma = \sigma^2 = E$。对于真转动 $C_n^m$ 来说，其逆操作是 $C_n^{n-m}$，从而 $C_n^m \times C_n^{n-m} = C_n^n = E$。对于非真转动来说，其逆操作与 $m$ 是偶数还是奇数有关。当 $n$ 为奇数而 $m$ 为偶数时，$S_n^m = C_n^m$，它的逆操作是 $C_n^{n-m}$。对于 $n$ 和 $m$ 都是奇数的 $S_n^m$ 来说，我们可写成：$S_n^m = C_n^m \sigma$，其逆操作为 $C_n^{n-m}\sigma$，它等于 $C_n^{2n-m}\sigma$*；并且依次可写成单

* 原书误为 $C_n^{n-m}$——译者注。

一操作 $S_n^{2n-m}$。

对称操作的各种可能组合将会生成何种类型的群，这是我们所关心的一个问题。除 $E$ 外没有其他对称操作的平庸情况下，我们有一个称之为 $C_1$ 的一阶群。若某分子仅有唯一的对称元素是一个平面，此对称元素将产生 $\sigma$ 和 $\sigma^2=E$ 两个操作。这是一个二阶群，用 $C_s$ 来表示。若唯一的对称元素是一个反演中心，则由此元素产生的两个操作是 $i$ 和 $i^2=E$，这是一个二阶群，用 $C_i$ 来表示。若某分子唯一的对称元素是一个真轴，它能产生一组操作：$C_n$、$C_n^2$、$C_n^3$、…、$C_n^n(E)$。因此，具有 $C_n$ 作为它的唯一对称元素的分子，应属于循环群，因而也是一个阿贝耳群，并用 $C_n$ 来表示。若存在一个非真轴，就必须考虑操作的阶。当 $S_n$ 轴是偶数阶时，它将产生 $E$、$S_n$、$S_n^2$、$S_n^3$、…、$S_n^{n-1}$ 等 $n$ 个元素所组成的 $S_n$ 群。当 $n$ 为奇数时，一个由 $S_n$ 轴所产生的操作群，应该包括 $\sigma_h$ 和由 $C_n$ 操作所产生的 $2n$ 个元素所构成。这种群用 $C_{nh}$ 来表示。

分子的对称群有一个共同的特征。一个对称操作，无论是一个分子自身的转动或者反映，自然都必须保持分子的质心不动。倘若分子还有一个对称面或对称轴，则分子的质心就必须位于该平面或轴上。由此可见，分子所有对称轴和对称面至少必相交在一个共同的点上，而且此共同点在分子的所有对称操作中都保持固定不动。正是由于这个原因，分子的对称群通常称为点群。

$C_n$、$C_{nh}$、$C_{nv}$、$D_n$、$D_{nh}$、$D_{nd}$、$T_d$ 及 $O_h$ 等符号，是按发明者命名为圣弗利斯(Schonflies)符号。点群的对称面和对称轴系统列在表 2.2 上。

以适当的方式加一个或几个对称元素到所在的构型中，就能产生新的点群。假若我们加一组垂直于生成一个 $C_n$* 群的主轴的二重对称轴，结果产生的是点群 $D_n$，而相邻两个二重轴间的夹角

* 原书误为 $S_n$——译者注。

表2.2 分子点群

| 群 | 对称轴和对称面 |
| --- | --- |
| $C_s$ | 对称面 |
| $C_i$ | 对称中心 |
| $C_n$ | $n$ 重轴 |
| $S_{2n}$ | $2n$ 重交错轴 |
| $C_{nh}$ | $n$ 重轴及水平面 |
| $C_{nv}$ | $n$ 重轴及垂直平面 |
| $D_n$ | $n$ 重轴及 $n$ 个水平的 2 重轴 |
| $D_{nh}$ | 除 $D_n$ 的转动外，还有一个水平面及包含水平轴的 $n$ 个垂直平面 |
| $D_{nd}$ | 除 $D_n$ 的转动外，还有水平轴间平分角的 $n$ 个垂直平面 |
| $T_d$ | 四面体 |
| $O_h$ | 八面体或立方体 |

为 $\pi/n$。加一个垂直于主轴的对称水平面，就可由 $C_{nv}$ 产生 $D_{nh}$ 点群。当 $n$ 为偶数时，$D_{nh}$ 包括一个反演 $i=\sigma_h C_2$，并将有一个对称中心。

由于取代而引起点群的变化是很有意思的，下面举两个这种取代的例子。

四面体：



$$AX_4(T_d);\quad AX_3Y(C_{3v});\quad AX_2Y_2(C_{2v})。$$

八面体：



$$AX_6(O_h);\ AX_5Y(C_{3v});\ 反式\ AX_4Y_2(D_{4h});\ 顺式\ AX_4Y_2(C_{2v})。$$

分子点群的确定工作需要练习。这个工作可通过对所有对称轴和对称面的确定来实现。$T_d$ 群和 $O_h$ 群的确定是不很困难的。倘若分子属于其他点群，对于已经找到一个对称主轴以及其次是垂直于此主轴的二重轴。若这两种轴都存在，即为 $D$ 类点群。若没有二重轴，就一定是属于 $C$ 类点群。

## 2.5 线型分子和原子

一个线型分子具有无穷多的对称操作。因为绕任何包含分子

轴的转动，或在任何包含分子轴的平面上的反映，都是线型分子的对称操作。可以有两种类型的线型分子：一种是由等价的两半所组成，如 O═C═O、N≡C—C≡N；另一种是完全没有对称性，例如 HCN、NNO。

象在 O═C═O 这样的分子中，它有一个 $C_2$ 轴和一个垂直于分子轴的对称面。由于绕唯一的纵轴 $C_\infty$ 有无穷多个转动，以及无穷多个垂直于 $C_\infty$ 的 $C_2$ 轴，还有一个水平的对称面。这种群称为 $D_{\infty h}$ 群。

单一原子的点群，是一个包括所有围绕通过原子核的转轴进行各种可能转动的无穷点群。这就构成了称之为三维的转动群，在这种群中不管其转轴如何，所有转过相同角度的转动都属于同一类。单一原子的群还包括一个反演，原子核就是对称中心。

**练习 1**

试确定 $H_2O$、反式 $C_2H_2Br_2$、顺式 $C_2H_2Br_2$ 及 $C_6H_6$ 分子的对称群。

**练习 2**

试证明：若有两个垂直的二重轴，就意味着存在第三个二重轴。

## 2.6 晶体的对称性

晶体是由称之为晶胞的基本单位在空间有规律的重复所组成。晶胞是由许多原子在有限的空间中排列而成。在晶体中所有晶胞全都是等同的，而且在空间有相同的取向。因此，一个理想的晶体可想象成在所有方向上都可无限地延伸。

晶胞中所含的原子具有如在 2.4 节中曾讨论过的那些类型的点群。若在每一个晶胞中选择一个点，使这个点群进行各种操作时，这个点都保持不动。这些点在空间的排列定义为晶体点阵，这种晶体点阵给出了一个完整的图象，在此图象中晶胞相互堆积

而形成晶体。

晶体结构的规则性，就意味着每个晶胞的对称面或对称轴也就是整个晶体的对称面或对称轴。因此，若晶胞点群含有一个 $n$ 重对称轴、一个 $C_n$ 转动或一个 $S_n$ 非真转动，那末绕这些轴的转动就必然无限延伸到整个晶体中去。可以证明，这个条件意味着在晶体中的 $n$ 值只能允许 $n=1$、2、3、4 和 6，$n=5$ 及 $n>6$ 是不可能存在的。对 $n$ 值作这种限制的原因，是与以下这样一种事实有关，即用适当而且相同的有规则的多边形，它能覆盖住一个平面的面积而不留下任何缝隙。等边三角形、正方形、六边形就是这种多边形。$n=1$ 包括在不具有对称轴的点群中。点群 $C_s$、$C_i$ 和 $C_1$ 只含有恒等对称元素，从而表明这种晶胞完全没有对称性。

应用这些 $n$ 值，总共可得到 32 个点群。这些晶体学点群称为晶类。在晶体点阵中，可能的排列是由点群的对称性及各种可能性来决定的，所有晶体点阵可分成七个晶系。

在任何晶体中，都存在着在确定的方向上移动某一距离的平移。当将平移运用到作为一个整体的无限晶体中去时，将使晶体中每一个晶胞都移动到另一个晶胞的位置上去。这种平移合起来看构成了一个群（晶体的平移群），它可用来描述晶体点阵的结构。全部点的一个集合，可从它们中的任何一点开始，进行称之为初基平移（将在第十章中有严格的说明）$t_1$、$t_2$、$t_3$ 或者用它们的完整复合来获得，由此构成了称之为三维空间的点阵。晶胞的参数是初基平移 $T$ ($t_1$、$t_2$、$t_3$) 及 23、31 和 12 轴之间的夹角分别为 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$。晶体的名称、参数、主要的对称性、对称元素及晶类全都列在表 2.3 上。

从表 2.3 中我们可以看到，立方晶系的对称性要求有四个三重对称轴通过每一个阵点。只有三种不同的阵点空间排列能满足

表2.3 晶系和晶类*

| 晶系 | 轴 | 角 | 主要对称性 | 点群或晶类 | 对称元素 |
|---|---|---|---|---|---|
| 三斜 | $t_1 \neq t_2 \neq t_3$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | 没有对称面或轴 | $C_1$、$C_i$<br>$1$　$\bar{1}$ | $E$、$i$ |
| 单斜 | $t_1 \neq t_2 \neq t_3$ | $\alpha = \beta = 90°$<br>$\gamma \neq 90° \neq 120°$ | 一个二重轴或一个平面 | $C_2$、$C_s$、$C_{2h}$<br>$2$　$m$　$2/m$ | $E$、$C_2$、$i$、$\sigma_h$ |
| 正交 | $t_1 \neq t_2 \neq t_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | 三个互相垂直的二重轴或二个互相垂直的平面 | $C_{2v}$、$D_2$、$D_{2h}$<br>$mm$　$222$　$mmm$ | $E$、$C_2$、$C_2'$、$C_2''$、$\sigma_v'$、$\sigma_v''$ |
| 三方 | $t_1 = t_2 = t_3$ | $\alpha = \beta = \gamma$<br>$\neq 90° \neq 60°$ | 一个三重轴 | $C_3$、$C_{3v}$、$S_6$、$D_3$、$D_{3d}$<br>$3$　$3m$　$\bar{3}$　$32$　$\bar{3}m$ | $E$、$2C_3$、$3C_2$、$i$、$2S_6$、$3\sigma_d$ |
| 六方 | $t_1 = t_2 \neq t_3$ | $\alpha = \beta = 90°$<br>$\gamma = 120°$ | 一个六重轴 | $C_6$、$C_{6v}$、$C_{6h}$、$D_6$、$D_{6h}$、$D_{3h}$、$C_{3h}$<br>$6$　$6mm$　$6/m$　$622$　$6/mmm$　$\bar{6}m2$　$\bar{6}$ | $E$、$2C_6$、$2C_3$、$C_2$、$3C_2$、$3C_2'$<br>$i$、$2S_6$、$2S_3$、$\sigma_h$、$3\sigma_d$、$3\sigma_v$ |
| 四方 | $t_1 = t_2 \neq t_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | 一个四重轴 | $S_4$、$C_4$、$C_{4v}$、$C_{4h}$、$D_4$、$D_{4h}$、$D_{2d}$<br>$\bar{4}$　$4$　$4mm$　$4/m$　$422$　$4/mmm$　$\bar{4}2m$ | $E$、$2C_4$、$C_2$、$2C_2$、$2C_2'$、$i$<br>$2S_4$、$\sigma_h$、$2\sigma_v$、$2\sigma_d$ |
| 立方 | $t_1 = t_2 = t_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | 四个三重轴 | $T$、$T_d$、$T_h$、$O$、$O_h$<br>$23$　$\bar{4}3m$　$m3$　$432$　$m3m$ | $E$、$8C_3$、$2C_2$、$6C_2$、$6S_4$<br>$i$、$8S_6$、$3\sigma_h$、$6\sigma_d$、$6S_4$ |

* 表中一些印错之处已作了改正——译者注。

这个要求。它们是(i)简单立方点阵，这种点阵中的阵点是以重复立方体的方式来得到；(ii)体心立方点阵，它是由在每一个简单立方体的中心加上一个点而得到；(iii)面心立方点阵，它是由在立方体的每一个面上加一个点而得到。

晶体的对称操作是由点群操作、平移以及由点群操作和平移相组合而得到的混合型操作所组成。螺旋转动和滑移平面反映就是两个这种混合型的操作。螺旋转动是绕一个轴转动及伴随着沿该轴的平移，而滑移平面反映是在一个平面上的反映及伴随着沿平面的一条线上的平移。

晶体中对称操作的完整集合，即由转动、反映、平移、螺旋转动及滑移平面反映所构成的群，称为晶体的"空间群"。由于它们中的点阵类型、晶类以及螺旋轴和滑移面排列彼此间的区别，就可能有230个不同的空间群。

**注释：**

在表2.3中点群列中，下面是圣弗利斯符号，也列出了赫尔曼-莫根(Hermann-Mauguin)符号或称国际符号。在国际符号中，每一个点群是用一些数字或字母或者两者连在一起来表示。为了用国际符号来描写一个点群的对称轴及对称面，可按下面的法则进行：

用数字$n$来表示存在有$n$重轴。例如点群$C_2$有一个唯一的二*重轴，就简单地记作为2。$D_4$有一个四重轴和两个不同类型的二重轴，记为422。

存在有对称面要用镜面符号$m$来表示，但若有一个镜面垂直于$n$重轴，就用$n/m$来表示。这样，$C_{4h}$的国际符号为$4/m$，而$C_{4v}$即用$4mm$来表示。

$C_{3h}$的国际符号写成$3/m$，但另有一种新的规定已在使

* 原书误为四重轴——译者注。

用。$C_{3h}$ 的对称元素是 $C_3$、$C_3^2$、$C_3^3=E$* 及$\sigma_h C_3$，$\sigma_h C_3^2$，$\sigma_h C_3^3=\sigma_h$**，而 $i=\sigma_h C_2=\sigma_h C_6^3$ 及 $\sigma_h=iC_6^3$。可见，$C_{3h}$ 的全部元素只是基组合 $iC_6$ 的简单乘幂，这在国际符号中用 $\bar{6}$ 来表示。一般 $iC^n$ 是用 $\bar{n}$ 来表示。

* 原书误为 $C_3^3=E$——译者注。

** 原书误为 $E$——译者注。

# 第三章 矩阵和表示

对称操作是转动和反映，或者是两者的组合。把对称操作逐用到分子上，将产生一个与原始构型不能辨别的构型。对称操作也可看成是一个算符，这种算符作用在一个空间矢量上能按规定的法则产生另一个矢量。

## 3.1 对称操作的效应

假若有一个具有一组正交归一基矢($\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$、$\mathbf{e}_3$)的正交坐标系($q_1$、$q_2$、$q_3$)。这个坐标系的原点位于这样的一个点上，即分子所具的任何对称操作都使这个点保持不动。

对称操作$R$对位矢$\mathbf{a}$的效应，可使$\mathbf{a}$变成一个新的位矢$\mathbf{a}'$。这过程可用下式来表示：

$$R\mathbf{a}=\mathbf{a}' \tag{3.1}$$

算符$R$能改变$\mathbf{a}$的方向，而不改变其数值。因此，若$n$是一个任意的数，则：

$$R(n\mathbf{a})=n(R\mathbf{a}) \tag{3.2}$$

考虑具有位矢为$\mathbf{a}$的空间的一个点$A$，

则：

$$\mathbf{a}=q_1\mathbf{e}_1+q_2\mathbf{e}_2+q_3\mathbf{e}_3 \tag{3.3}$$

因此，

$$\mathbf{a}'=R\mathbf{a}=q_1(R\mathbf{e}_1)+q_2(R\mathbf{e}_2)+q_3(R\mathbf{e}_3) \tag{3.4}$$

三个新位矢$R\mathbf{e}_1$、$R\mathbf{e}_2$、$R\mathbf{e}_3$可表示成(3.3)式的形式。所以：

$$R\mathbf{e}_1=r_{11}\mathbf{e}_1+r_{21}\mathbf{e}_2+r_{31}\mathbf{e}_3$$

$$R\mathbf{e}_2=r_{12}\mathbf{e}_1+r_{22}\mathbf{e}_2+r_{32}\mathbf{e}_3$$

$$Re_3 = r_{13}e_1 + r_{23}e_2 + r_{33}e_3 \tag{3.5}$$

即

$$Re_k = \sum_{j=1}^{n} r_{jk}e_j, \quad (k=1、2、3) \tag{3.5'}$$

将(3.5)式代入(3.4)式中，我们就可得到：

$$a' = q'_1e_1 + q'_2e_2 + q'_3e_3$$

式中

$$q'_1 = r_{11}q_1 + r_{12}q_2 + r_{13}q_3$$

$$q'_2 = r_{21}q_1 + r_{22}q_2 + r_{23}q_3$$

$$q'_3 = r_{31}q_1 + r_{32}q_2 + r_{33}q_3 \tag{3.6}$$

或

$$q'_k = \sum_{k=1}^{n} r_{kj}q_j, \quad (k=1、2、3) \tag{3.6'}$$

算符$R$对坐标系基矢的效应可以用(3.5)式来表示，式中的系数$r_{jk}$是一些数。式(3.6)给出了$A$(a)点的坐标$q_i$与$A'$(a′)点的坐标$q'_i$之间的关系。九个数$r_{kj}(k=1、2、3)$的集合给出了就基矢a来说的算符$R$的数字表示。这种表示可写成方阵形式：

$$R = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

用矩阵来表示各种对称操作，可推导如下：

（i）恒等操作$E$

由于恒等操作使基矢保持不变，因此我们得到：

$$Ee_1 = 1\cdot e_1 + 0\cdot e_2 + 0\cdot e_3$$

$$Ee_2 = 0\cdot e_1 + 1\cdot e_2 + 0\cdot e_3$$

$$Ee_3 = 0\cdot e_1 + 0\cdot e_2 + 1\cdot e_3$$

$E$的矩阵表示为

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.8}$$

可见 $E$ 的表示是一个单位矩阵。

（ii） 绕 $\mathbf{e}_3$ 的转动

假若 $R$ 是一绕 $\mathbf{e}_3$ 轴转过一个 $\theta$ 角的转动。那末操作的效应是在 $R=C(\theta)\cdot\mathbf{e}_3$ 保持不变下，使 $\mathbf{e}_1$ 和 $\mathbf{e}_2$ 转到它们的新位置 $C(\theta)\mathbf{e}_1$ 和 $C(\theta)\mathbf{e}_2$ 上，如图 3.1 所示。因此

$$C(\theta)\,\mathbf{e}_1=\cos\theta\cdot\mathbf{e}_1+\sin\theta\cdot\mathbf{e}_2+0\cdot\mathbf{e}_3$$

$$C(\theta)\,\mathbf{e}_2=-\sin\theta\cdot\mathbf{e}_1+\cos\theta\cdot\mathbf{e}_2+0\cdot\mathbf{e}_3$$

$$C(\theta)\,\mathbf{e}_3=0\cdot\mathbf{e}_1+0\cdot\mathbf{e}_2+1\cdot\mathbf{e}_3$$

所以，就基矢 $\mathbf{e}_i$ 来说，$C(\theta)$ 的矩阵表示为：

$$C(\theta)=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta & 0\\ -\sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\tag{3.9}$$

若将转动 $C(\theta)$ 看作为由点 $A$ $(q_1、q_2、q_3)$ 运动到点 $A'(q_1'、q_2'、q_3')$ 上，由 $q_i$ 到 $q_i'$ 的变换表示在图 3.2 上，并可给出相应的公式如下：

$$q_1'=\cos\theta\cdot q_1-\sin\theta\cdot q_2+0\cdot q_3$$

$$q_2'=\sin\theta\cdot q_1+\cos\theta\cdot q_2+0\cdot q_3$$

$$q_3'=0\cdot q_1+0\cdot q_2+1\cdot q_3$$

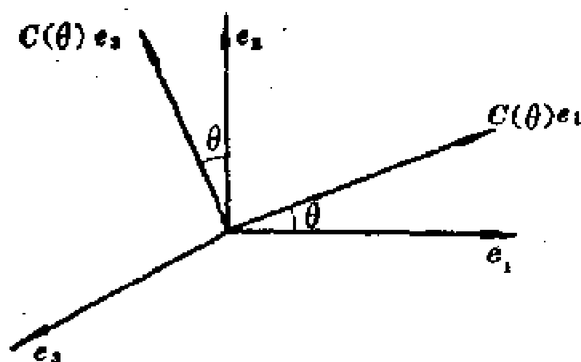



图 3.1

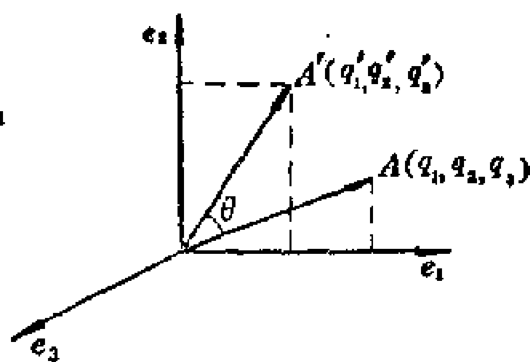



图 3.2

这个操作的矩阵表示为：

$$\begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \\ q'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

(iii) 在包含 $\mathbf{e}_3$ 平面上的反映

对称操作 $R=\sigma$ 时，在一个包含矢量 $\mathbf{e}_3$ 并与 $\mathbf{e}_3\mathbf{e}_1$ 平面成 $\phi$ 角的平面上的反映，如图 3.3 中所表示的，可得到如下的变换。

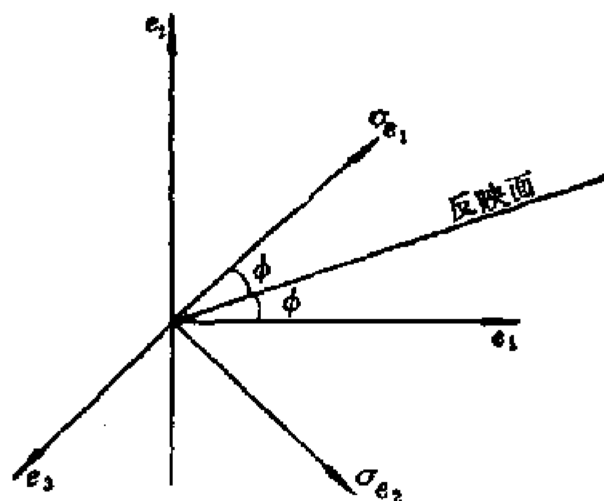



图 3.3

$$\begin{aligned} \sigma\mathbf{e}_1 &= \cos 2\phi\cdot\mathbf{e}_1+\sin 2\phi\cdot\mathbf{e}_2+0\cdot\mathbf{e}_3 \\ \sigma\mathbf{e}_2 &= \sin 2\phi\cdot\mathbf{e}_1-\cos 2\phi\cdot\mathbf{e}_2+0\cdot\mathbf{e}_3 \\ \sigma\mathbf{e}_3 &= \quad 0\cdot\mathbf{e}_1+\quad 0\cdot\mathbf{e}_2+1\cdot\mathbf{e}_3 \end{aligned}$$

因此，反映操作的矩阵可表示为：

$$\sigma = \begin{pmatrix} \cos 2\phi & \sin 2\phi & 0 \\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

(iv) 在一个垂直于 $\mathbf{e}_3$ 的平面上的反映

在这种平面上的反映，在 $\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$ 方向上矢量将保持不变，而在 $\mathbf{e}_3$ 方向上则使矢量倒向。因此

$$\sigma=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \tag{3.12}$$

(v) 绕 $e_3$ 的非真转动

非真转动 $S(\phi)$ 对 $e_1$ 和 $e_2$ 的效应都与 $C(\phi)$ 相同，而且也是 $e_3$ 的方向倒转。因此可用下面的矩阵来表示：

$$S(\phi)=\begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \tag{3.13}$$

(vi) 在原点上的反演

反演将使 $e_1$、$e_2$ 和 $e_3$ 的方向均倒转。因此矩阵表示将为：

$$i=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \tag{3.14}$$

**实例**

对于计算各种不同对称操作作用到分子上的矩阵表示来说，氨($NH_3$)分子可作为一个很好的例子。$NH_3$ 属于 $C_{3v}$ 点群。

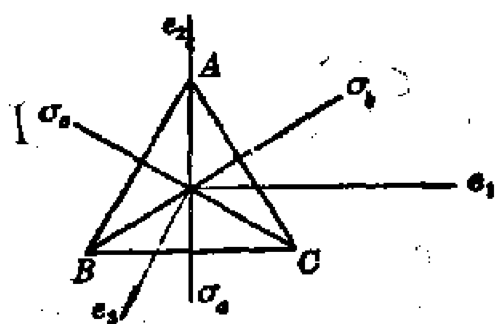



图 3.4

氨分子的对称元素表示在图 3.4 上。其对称操作为，(i) 恒等操作 $E$；(ii) 绕 $e_3$ 轴的 $C_3$ 转动，$e_3$ 是垂直于分子平面的；(iii) 绕 $e_3$ 转过 $-120°$ 或 $240°$ 的 $C_3^2$ 转动，及 (iv) 如图 3.4 所示，包含 $e_3$ 的对称面上的三个反映 $\sigma_a$、$\sigma_b$、$\sigma_c$。这里的 $C_3$ 和 $C_3^2$ 可用 $\theta=120°$、$240°$ 或 $-120°$ 代入(3.9)式所得的矩阵来表示。而 $\sigma_i$ 是用 $\phi=0°$、$60°$ 或 $-60°$ 代入(3.11)式所得的矩阵来表示。这些矩阵表示式为：

$$E=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix};\quad C_3=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix};$$

$$C_3^2=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix};$$

$$\sigma_a=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix};\quad \sigma_b=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix};$$

$$\sigma_c=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}。\tag{3.15*}$$

水分子属于$C_{2v}$点群。其对称操作为$E$、$C_2$、$\sigma_v$、$\sigma'_v$。表示作用在一个普通点上的变换矩阵，容易看出有如下的关系：

$$E=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix};\quad C_2=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\sigma_v=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix};\quad \sigma'_v=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\tag{3.16}$$

**这里我们可以看到，一个分子的对称操作可用相应的一些矩阵来代替，这些矩阵表示该操作对用来建立分子物理空间系统的基矢的效应。表示一个点群的一组对称操作矩阵构成了该点群的表示。就用来表达各矩阵的一组基矢 $\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$ 和 $\mathbf{e}_3$ 来说，它们构成了"表示的基"。**

---

* 式中原书印错之处已改正——译者注。

## 3.2 矩阵的积

只有当矩阵 $A$ 中的列数等于矩阵 $B$ 中的行数时，$A$ 和 $B$ 两个矩阵才能互乘而得到 $AB$ 阶的矩阵。在这种条件下的矩阵称为"相似的"。若 $A$ 的阶为 $n\times h$，而 $B$ 的阶为 $h\times m$，则其积 $C$ 的阶将为 $n\times m$。矩阵积的元素由以下表式给出：

$$C_{pq}=\sum_{s=1}^{h}A_{ps}B_{sq},\quad \begin{matrix} p=1,\ 2,\ 3、\cdots、n \\ q=1,\ 2,\ 3、\cdots、m \end{matrix} \tag{3.17}$$

除非是由线性变换性质所产生的矩阵乘法规则，否则矩阵的乘法是不能任意的。

两个对称操作 $R$ 和 $S$ 的乘积，定义为这样的对称操作，即在第一个操作 $R$ 的结果上再实现操作 $S$。这可用下面的符号来表示：

$$T=SR \tag{3.18}$$

若某对称操作 $R$ 将位矢 $\mathbf{a}$ 变成 $\mathbf{a}'$，而对称操作 $S$ 又将 $\mathbf{a}'$ 变成 $\mathbf{a}''$；那末积操作 $T$ 将使 $\mathbf{a}$ 直接变换成 $\mathbf{a}''$。积操作也遵从结合律：

$$T(\mathbf{a})=(SR)\mathbf{a}=S(R\mathbf{a}) \tag{3.19}$$

表示 $T$ 的矩阵是由计算 $SR$ 对基矢 $\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$、$\mathbf{e}_3$ 的效应来得到的。

$$R\mathbf{e}_k=\sum_{j=1}^{3}r_{jk}\mathbf{e}_j;\quad S\mathbf{e}_j=\sum_{i=1}^{3}S_{ij}\mathbf{e}_i。\quad 因此\ T\mathbf{e}_k=\sum_{i=1}^{3}t_{ik}\mathbf{e}_i \tag{3.20}$$

$T$ 的元素可用 $R$ 和 $S$ 的元素来表示：

$$T\mathbf{e}_k=(SR)\mathbf{e}_k=S(R\mathbf{e}_k)=S\left(\sum_{j=1}^{3}r_{jk}\mathbf{e}_j\right)=\sum_{j=1}^{3}r_{jk}(S\mathbf{e}_j)$$

$$=\sum_{j=1}^{3}r_{jk}\left\{\sum_{i=1}^{3}S_{ij}\mathbf{e}_i\right\}=\sum_{i=1}^{3}\left\{\sum_{j=1}^{3}r_{jk}S_{ij}\right\}\mathbf{e}_i{}^{*} \tag{3.21}$$

这样，我们就可推断出表示积操作 $T=SR$ 的矩阵元素，它们

---

* 式中原书印错之处已改正——译者注。

是由(3.19)和(3.20)式所给出的，用 $R$ 和 $S$ 所规定的数值 $t_{ik}$ 来表示。所以

$$t_{ik} = S_{i1} r_{1k} + S_{i2} r_{2k} + S_{i3} r_{3k} \tag{3.22}$$

**方块因子矩阵**

当我们所研究的矩阵，其所有非零元素都位于沿对角线的方块中时，就会出现一种矩阵乘法的特殊情况。例如下面的两个矩阵所示：

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9 & 7 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 5 \end{pmatrix}$$

(3.23)*

上面积矩阵的最明显特征是按照它们的因子以严格相同的形式划分成方块。还可以看出，积矩阵中给定方块的元素只能由这些因子中对应方块的元素所决定。因子方块积可以独立得到，而与矩阵的其余部分无关，例如：

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 8 & 7 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9^{**} & 7 \\ 6 & 5 \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

方块因子矩阵是矩阵元素线性无关的必然结果。

**逆矩阵**

对称操作 $S$ 的逆是 $S^{-1}$，所以 $SS^{-1} = S^{-1}S = E$。它们所代表的矩阵之间的相应关系为 $SS^{-1} = S^{-1}S = E$。例如绕 $\mathbf{e}_3$ 轴转动 $C(\theta)$ 的逆，就是绕同一轴转过数值相等而方向相反角度的转动 $C(-\theta)$。因此

* 式中原书印错之处已改正——译者注。

** 原书误为 6——译者注。

$$C^{-1}(\theta)=C(-\theta)=\begin{pmatrix}\cos(-\theta) & \sin(-\theta) & 0\\ -\sin(-\theta) & \cos(-\theta) & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta^{*} & 0\\ \sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{3.25}$$

容易看到

$$(SR)^{-1}=R^{-1}S^{-1} \tag{3.26}$$

对于一个点群来说能得到多少个表示，这是一个极为有趣的问题。若将三个小基矢相连在 $H_2O$ 分子(属 $C_{2v}$ 点群)的每一个原子上，并写出矩阵来表示其对称操作，我们就可得到一组四个 $9\times9$ 的矩阵。用类似的方法，可将 $CH_2Cl_2$ 分子得到一组四个 $15\times15$ 的矩阵来作为该点群的表示。

## 练习

写出 $C_{2v}$ 点群的乘法表。

---

* 原书误为 $\sin\theta$——译者注。

# 第四章　广义表示和函数空间中的操作*

## 矢量空间和分子

考虑一个由 $N$ 个核和 $n$ 个电子所组成的分子。在一个有 $(N+n)$ 个质点运动的分子物理空间中，我们可用基矢 $\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$、$\mathbf{e}_3$ 安置一个正交** 的坐标系。在这种坐标系中，第 $k$ 个质点的位置是用它的相对于基($\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$、$\mathbf{e}_3$)的坐标($q_1^k$、$q_2^k$、$q_3^k$)来描写。全部质点的位置可由下列坐标给出：

$$q_1^1、q_2^1、q_3^1、\cdots、q_1^k、q_2^k、q_3^k、\cdots、q_1^{N+n}、q_2^{N+n}、q_3^{N+n}。$$

为了代替上面所用的 $3(N+n)$ 个数来描写 $(N+n)$ 个质点在三维空间中的运动位置，我们可以把这些数看作为是在一个 $3(N+n)$ 维空间中单一矢量的分量。这就意味着，可用在"构型空间"中的一个"点"来代表分子的每一种可能的构型。对于分子的构型空间来说，我们可用 $\mathbf{e}_1^1$、$\mathbf{e}_2^1$、$\mathbf{e}_3^1$、$\cdots$、$\mathbf{e}_1^{N+n}$、$\mathbf{e}_2^{N+n}$、$\mathbf{e}_3^{N+n}$ 等共计 $3(N+n)$ 个矢量集合作为基矢。

在一个包括组成质点的分子中，其任何一种特定的动态，可用一个波函数来描写，这个波函数本身也是它的全部坐标的函数。这些波函数相应于分子的一些特定的能级，这些波函数本身构成一个"函数空间"，此函数空间的维数等于相应能级的简并度数。在描叙分子问题时，矢量空间必须涉及分子动力学所包括的各个阶段。"物理空间"是分子运动中描述各个构成质点的第一个阶段。分子的"构型空间"作为一个整体，是第二个阶段；而与分子能级相关的"函数空间"是分子矢量空间的第三个抽象。

---

* 本章中原书印错的一些符号均已订正——译者注。

** 原书误为正交归一，已改正——译者注。

## 4.1 广义表示

矩阵表示的概念可以扩展到广义矢量空间中去。若用 $\mathbf{f}$ 表示空间的广义矢量。那么

$$\mathbf{f}' = P_R \mathbf{f} \tag{4.1}$$

这个式子表示：算符 $P_R$ 作用到给定的矢量 $\mathbf{f}$ 上，形成了一个新的空间矢量 $\mathbf{f}'$。由于大部分涉及物理问题的算符都是线性算符，因此我们有：

$$P_R(n\mathbf{f}) = n(P_R \mathbf{f})$$

及

$$P_R(\mathbf{f}+\mathbf{g}) = P_R\mathbf{f} + P_R\mathbf{g} \tag{4.2}$$

这里的 $n$ 是任意的数；$\mathbf{f}$ 和 $\mathbf{g}$ 是空间矢量。对称操作 $R$ 与线性算符 $P_R$ 之间的相似性，可从下面的关系式显示出来。

$$P_T\mathbf{f} = P_{SR}\mathbf{f} = P_S(P_R\mathbf{f})$$

$$P_R P_E = P_E P_R = P_R$$

$$(P_R)^{-1}P_R = P_R(P_R)^{-1} = P_E$$

及

$$(P_R)^{-1} = P_R^{-1} \tag{4.3}$$

当属于某一特定分子的一个对称性算符的集合构成一个点群时，与这些算符相联系的对称操作也构成一个群，而此群的结构与分子点群相类似。类似的关系也可以扩展到群的矩阵表示中去。在一个三维的物理空间中，对称操作的点群是用一组 $3\times3$ 矩阵来表示。同样，在一个 $n$ 维的矢量空间中，对称操作是用一组 $n\times n$ 的矩阵来表示。

假若在矢量空间中有一个系统的基矢为 $\mathbf{f}_1$、$\mathbf{f}_2$、…、$\mathbf{f}_n$。算符 $P_R$ 作用在该空间的任一矢量上，就可产生一个用基矢来表示的矢量。$P_R$ 对每一个基矢的效应可表示如下：

$$P_R\mathbf{f}_k = \sum_{j=1}^{n}[D(R)]_{jk}\mathbf{f}_j, \quad (k=1, 2, \cdots, n) \tag{4.4}$$

式中的$[D(R)]_{jk}$是$n\times n$矩阵$D(R)$的元素。若$\mathbf{f}$是一个广义空间矢量，那么

$$\mathbf{f}=a_1\mathbf{f}_1+a_2\mathbf{f}_2+a_3\mathbf{f}_3+\cdots a_n\mathbf{f}_n=\sum_{k=1}^{n}a_k\mathbf{f}_k \tag{4.5}$$

$$P_R\mathbf{f}_k=\sum_{k=1}^{n}a_k(P_R\mathbf{f}_k)=\sum_{k=1}^{n}a_k\left(\sum_{j=1}^{n}[D(R)]_{jk}\mathbf{f}_j\right)=\sum_{j=1}^{n}a'_j\mathbf{f}_j \tag{4.6}$$

这里的$a'_j=\sum\limits_{k=1}^{n}[D(R)]_{jk}a_k$。

$n\times n$矩阵$D(R)$相乘与被它所描述的对称操作的乘法相同。假若

$$P_R\mathbf{f}_k=\sum_{j=1}^{n}[D(R)]_{jk}\mathbf{f}_j;\qquad P_S\mathbf{f}_j=\sum_{i=1}^{n}[D(S)]_{ij}\mathbf{f}_i$$

及

$$P_T\mathbf{f}_k=\sum_{i=1}^{n}[D(T)]_{ik}\mathbf{f}_i$$

那么

$$P_T\mathbf{f}_k=P_{SR}\mathbf{f}_k=P_S(P_R\mathbf{f}_k)=P_S\left(\sum_{j=1}^{n}[D(R)]_{jk}\mathbf{f}_j\right)$$

$$=\sum_{j=1}^{n}[D(R)]_{jk}(P_S\mathbf{f}_j)=\sum_{j=1}^{n}[D(R)]_{jk}\left(\sum_{i=1}^{n}[D(S)]_{ij}\mathbf{f}_i\right)。$$

因此：

$$P_T\mathbf{f}_k=\sum_{i=1}^{n}\left(\sum_{j=1}^{n}[D(S)]_{ij}[D(R)_{jk}\right)\mathbf{f}_i \tag{4.7}$$

及

$$[D(T)]_{ik}=\sum_{j=1}^{n}[D(S)]_{ij}[D(R)]_{jk} \tag{4.8}$$

$$D(T)=D(SR)=D(S)D(R) \tag{4.9}$$

这样，若在一个$n$维的广义矢量空间中的线性算符$P_R$能反映出相应对称操作的积法则；那么每一个对称操作$R$可按(4.4)式所定义的，用一个$n\times n$矩阵$D(R)$来表示。这些矩阵的积相应于代表它们的对称操作的积。因此，一组矩阵可代表一个点群的对称操作，它构成了该群的一个$n$维表示。

我们以水和氨分子(它们分别属于$C_{2v}$和$C_{3v}$点群)作为例子，来论述矢量空间中算符的一般原理。

水分子的对称操作为$E$ $C_2$、$\sigma_v$及$\sigma'_v$。这些对称操作之间的

关系可容易地用(3.16)式所给出的矩阵来验证:

$$(C_2)^2=E;\quad C_2\sigma_v=\sigma'_v;\quad C_2\sigma'_v=\sigma_v \text{ 及 } \sigma_v\cdot\sigma'_v=C_2 \qquad (4.10)$$

$NH_3$ 分子的对称操作为 $E$、$C_3$、$C_3^2$、$\sigma_a$、$\sigma_b$、$\sigma_c$。这些对称操作之间的关系可用(3.15)式给出的矩阵表示来验证:

$$\sigma_a\sigma_b=\sigma_b\sigma_c=\sigma_c\sigma_a=C_3;$$

及
$$\sigma_b\sigma_a=\sigma_a\sigma_c=\sigma_c\sigma_b=C_3^2 \qquad (4.11)$$

$$C_3\sigma_b=\sigma_bC_3^2=C_3^2\sigma_c=\sigma_cC_3=\sigma_a;$$

及
$$C_3\sigma_c=\sigma_cC_3=C_3^2\sigma_a=\sigma_aC_3=\sigma_b \qquad (4.12)$$

$$\sigma_a^2=\sigma_b^2=\sigma_c^2=C_3C_3^2=C_3^2C_3=E \qquad (4.13)$$

由(4.10)、(4.11)、(4.12)及(4.13)式所给出的对称操作的组合,能与算符型式相吻合,现详述于下。

设 $P_E$ 和 $P_i$ 为单位算符和反演算符。我们知道,全部正的和负的实数的集合,构成一个一维的矢量空间。当以算符 $P_E$ 和 $P_i$ 作用到实数 $q$ 上时,我们有:

$$P_Eq=q \quad \text{及} \quad P_iq=-q \qquad (4.14)$$

算符 $P_E$ 是用一个 $1\times1$ 的矩阵 $+1$ 来表示;而 $P_i$ 是用一个 $1\times1$ 的矩阵 $-1$ 来表示。对 $P_E$ 和 $P_i$ 来说,这些数的相乘可按乘法规则来进行。因此

$$(+1)\times(+1)=+1;\qquad (-1)\times(-1)=+1;$$
$$(-1)\times(+1)=(+1)\times(-1)=-1。$$

它们构成了群的一个一维表示,其群元素就是 $P_E$ 和 $P_i$。如从(4.10)、(4.11)、(4.12)及(4.13)式中可看到的:

(转动)×(转动)=转动,或者 $E$;

(反映)×(反映)=转动,或者 $E$;

(转动)×(反映)=反映。

假若我们在点群 $C_{2v}$ 中取出 $E$ 和 $C_2$,而在点群 $C_{3v}$ 中取出 $E$、$C_3$ 及 $C_3^2$;并令所有这些操作相当于 $P_E$,而这两个点群中的所有反

映相当于 $P_i$。那么，恒等算符和反演* 算符就可表示成点群的一维表示。$E$、$C_3$ 和 $C_3^2$ 用矩阵+1 来代表，而所有 $\sigma$ 用矩阵 −1 来代表。因此，恒等和反演* 分别相当于算符 $P_E$ 和 $P_i$。

## 4.2 函数空间中的算符

假若 $f=f(x、y、z)$ 表示物理空间中的一个点。这就意味着函数 $f$ 给物理空间中的每一个点都规定一个数值。

假定对称性算符 $P_R$ 将点 $A$ 运动到 $A'$ 上。可以这样来定义 $P_R$，即 $P_R(f)$ 是一个新函数，这个新函数规定 $A'$ 的数值与原函数 $f$ 规定 $A$ 的数值相同。这可用下式来表示：

$$(P_R f)(x', y', z')=f(x, y, z) \tag{4.15}$$

在物理空间中，对称操作的效果是使一个点占有一个等价的位置，而新图象与进行对称操作之前的图象是不可辨别的。在函数空间中，(4.15)式就表示对称操作的效果，函数的新状态是与操作前等价的。

若 $R=C(\phi)$ 是绕基矢 $e_3$ 的一个转动，并假定有一个函数 $A_1(x, y, z)=F(r)x/r$，这里的 $r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$，也就是该点距原点的距离，那么

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{4.16}$$

因此

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \tag{4.17}$$

转动不会改变离原点的距离，所以 $r=r'$。当相应于 $C(\phi)$ 的算符 $P_C$ 作用到 $A_1$ 上时，即产生一个新的函数 $P_C A_1$，此新函数在

---

* 原书误为转动——译者注。

$(x', y', z')$点上与在 $A_1(x, y, z)$点上有相同的数值。因此

$$(P_C A_1)(x', y', z') = A_1(x, y, z) = F(r)x/r \qquad (4.18)$$

用(4.17)式中的 $x$ 值代入上式，我们就得到

$$(P_C A_1)(x', y', z') = \frac{F(r)(\cos\phi x' + \sin\phi y')}{r}$$

上面的式子立刻可写成：

$$(P_C A_1)(x', y', z') = \frac{\cos\phi \cdot F(r)x'}{r} + \frac{\sin\phi \cdot F(r)y'}{r} \qquad (4.19)$$

**实例**

函数空间算符的理论可有效地应用来阐述 $p$ 和 $d$ 原子轨函的矩阵表示。

"$p$"态是三重简并态。$p$ 轨函的归一化因子及其角函数列在表 4.1 上。

**表 4.1**

| | 归一化因子 | 角函数 |
|---|---|---|
| $p_x$ | $(\sqrt{3/\pi})/2$ | $\sin\theta\ \cos\phi$ |
| $p_y$ | $(\sqrt{3/\pi})/2$ | $\sin\theta\ \sin\phi$ |
| $p_z$ | $(\sqrt{3/\pi})/2$ | $\cos\theta$ |

$\theta$ 和 $\phi$ 分别为在 $xz$ 平面上从 $z$ 轴开始和在 $xy$ 平面上从 $x$ 轴开始作顺时针方向所转过角度的量度。让我们来考虑对称操作 $C(\alpha)$的效果。

就对称性的基本条件来说，$\theta$ 角不变。由于 $C(\alpha)$对称操作的结果是使构型从 $\phi$ 转动到 $\phi+\alpha$ 上。这样

$$\begin{aligned} P_C(p_x) &= p'_x = \sin\theta\cos(\phi+\alpha) \\ &= \sin\theta\cos\phi\cos\alpha - \sin\theta\sin\phi\sin\alpha \\ &= p_x\cos\alpha - p_y\sin\alpha; \end{aligned}$$

同样，$\quad P_C(p_y) = p'_y = p_x\sin\alpha + p_y\cos\alpha;$

及 $$P_C(p_z)=p'_z=\cos\theta=p_z。$$

因此

$$D(C)=\begin{pmatrix}p'_x\\p'_y\\p'_z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}p_x\\p_y\\p_z\end{pmatrix}$$

在 $p_x$、$p_y$ 和 $p_z$ 的函数空间中，可用矩阵 $D(C)$ 来描述操作 $C(\alpha)$。此矩阵是与(3.10)式所表示的物理空间中的矩阵 $C(\theta)$ 恒等的。用正交基矢 $\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$、$\mathbf{e}_3$ 的物理空间与用基矢 $\boldsymbol{p}_x$、$\boldsymbol{p}_y$、$\boldsymbol{p}_z$ 的函数空间是类似的，这是因为 $p$ 轨函的方向恰好是沿着 $x$、$y$ 和 $z$ 轴之故。

当用"$\boldsymbol{p}$"作基矢时，$p$ 轨函形成一个三维函数空间；而用"$\boldsymbol{d}$"作基矢时，$d$ 轨函形成一个五维函数空间。$d$ 轨函的多项式、归一化因子*及相应的角函数列在表 4.2 上。

表 4.2

| 轨函 | 多项式 | 归一化因子 | 角函数 |
|---|---|---|---|
| $d_1$ | $x^2-y^2$ | $(\sqrt{15/\pi})/4$ | $\sin^2\theta\cos 2\phi$ |
| $d_2$ | $xy$ | $(\sqrt{15/\pi})/4$ | $\sin^2\theta\sin 2\phi$ |
| $d_3$ | $xz$ | $(\sqrt{15/\pi})/2$ | $\sin\theta\cos\theta\cos\phi$ |
| $d_4$ | $yz$ | $(\sqrt{15/\pi})/2$ | $\sin\theta\cos\theta\sin\phi$ |
| $d_5$ | $z^2$ | $(\sqrt{5/\pi})/4$ | $3\cos^2\theta-1$ |

用对 $p$ 轨函相类似的运算，我们可将算符 $C(\alpha)$ 作用到 $d$ 轨函上就可得到：

$$d'_1=P_C(d_1)=\sin^2\theta\cos 2(\phi+\alpha)=\cos 2\alpha\cdot d_1-\sin 2\alpha\cdot d_2$$

$$d'_2=P_C(d_2)=\sin^2\theta\sin 2(\phi+\alpha)=\sin 2\alpha\cdot d_1+\cos 2\alpha\cdot d_2{}^{**}$$

$$d'_3=P_C(d_3)=\sin\theta\cos\theta\cos(\phi+\alpha)=\cos\alpha\cdot d_3-\sin\alpha\cdot d_4$$

$$d'_4=P_C(d_4)=\sin\theta\cos\theta\sin(\phi+\alpha)=\sin\alpha\cdot d_3+\cos\alpha\cdot d_4$$

$$d'_5=P_C(d_5)=(3\cos^2\theta-1)=d_5$$

---

* 归一化因子是译者所加——译者注。

** 原书误为 $\cos 2\alpha\cdot d_1+\sin 2\alpha\cdot d_2$——译者注。

因此

$$\begin{pmatrix} d_1' \\ d_2' \\ d_3' \\ d_4' \\ d_5' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\alpha & -\sin 2\alpha & 0 & 0 & 0 \\ \sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ d_4 \\ d_5 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

因此在用 $\mathbf{d}_1$、$\mathbf{d}_2$、$\mathbf{d}_3$、$\mathbf{d}_4$ 和 $\mathbf{d}_5$ 作基的函数空间中，$C(\alpha)$ 的矩阵表示为：

$$D(C) = \begin{pmatrix} \cos 2\alpha & -\sin 2\alpha & 0 & 0 & 0 \\ \sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

与 $xy$ 平面成 $\theta$ 角的一点 $A(x, y, z)$，经在 $yz$ 平面上反映 $\sigma$ 后运动到 $A'(x', y', z')$ 的位置上。这个操作可用矩阵 $D(\sigma)$ 来表示，并可用类似于上面的方法进行计算。

$$D(\sigma) = \begin{pmatrix} \cos 4\theta & -\sin 4\theta & 0 & 0 & 0 \\ \sin 4\theta & \cos 4\theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos 2\theta & -\sin 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\theta & \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

矩阵 $D(C)$ 和 $D(\sigma)$ 有对角方块形式。所有非零元素均位于沿对角线下的方块中。这种矩阵形式的出现，是由于这样的事实所致：即对于点群中的两个操作来说，(i) 函数 $P_R(\mathbf{d}_1)$ 和 $P_R(\mathbf{d}_2)$ 是由 $\mathbf{d}_1$ 和 $\mathbf{d}_2$ 线性组合而成，而与 $\mathbf{d}_3$、$\mathbf{d}_4$ 及 $\mathbf{d}_5$ 无关；(ii) $P_R(\mathbf{d}_3)$ 和 $P_R(\mathbf{d}_4)$ 是由 $\mathbf{d}_3$ 和 $\mathbf{d}_4$ 线性组合而成，而与 $\mathbf{d}_1$、$\mathbf{d}_2$ 及 $\mathbf{d}_5$ 无关；(iii) $P_R(\mathbf{d}_5)$ 与其他基函数均无关。

# 第五章　等价表示和特征标*

## 5.1　等价表示

假若在一个 $n$ 维空间中我们有两组线性无关的基矢"f"和"g"。由于这两组矢量是存在于同一空间中，我们可以用"g"来表示"f"，或者相反。令

$$\mathbf{f}_k=\sum_{j=1}^{n} a_{jk}\mathbf{g}_j \quad (k=1,\ 2,\ 3,\cdots,n) \tag{5.1}$$

和

$$\mathbf{g}_j=\sum_{i=1}^{n} b_{ij}\mathbf{f}_i \quad (j=1,\ 2,\ 3,\cdots,n) \tag{5.2}$$

这两个表式的系数集可构成矩阵 $A$ 和 $B$。可以证明 $A=B^{-1}$。

假定有一个算符 $P_R$。我们可以找到一个相应于基 $\mathbf{f}_k$ 的矩阵 $D^{(f)}(R)$ 来表示 $P_R$。

$$P_R\mathbf{f}_i=\sum_{k=1}^{n}[D^{(f)}(R)]_{ki}\mathbf{f}_k \tag{5.3}$$

$$P_R\mathbf{g}_j=\sum_{l=1}^{n}[D^{(g)}(R)]_{lj}\mathbf{g}_l \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned}P_R\mathbf{g}_j&=P_R\Big(\sum_{i=1}^{n}b_{ij}\mathbf{f}_i\Big)=\sum_{i=1}^{n}b_{ij}(P_R\mathbf{f}_i)\\&=\sum_{i=1}^{n}b_{ij}\Big(\sum_{k=1}^{n}[D^{(f)}(R)]_{ki}\mathbf{f}_k\Big)\\&=\sum_{i=1}^{n}b_{ij}\Big(\sum_{k=1}^{n}[D^{(f)}(R)]_{ki}\sum_{l=1}^{n}a_{lk}\mathbf{g}_l\Big)\end{aligned}$$

所以

$$P_R\mathbf{g}_j=\sum_{l=1}^{n}\Big\{\sum_{k=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}a_{lk}[D^{(f)}(R)]_{ki}b_{ij}\Big\}\mathbf{g}_l \tag{5.5}$$

---

* 本章中原书一些印错的符号已订正——译者注。

(5.5)式中 $\mathbf{g}_l$ 的系数是矩阵 $AD^{(f)}(R)B$ 的 $lj$ 元素。比较(5.5)和(5.4)式，我们可以看到 $\mathbf{g}_l$ 的系数也是用基"g"来代表 $P_R$ 时矩阵 $D^{(g)}(R)$ 的 $lj$ 元素。因此

$$D^{(g)}(R)=AD^{(f)}(R)B=AD^{(f)}(R)A^{-1} \quad (5.6)$$

方程(5.6)给出"等价表示"的定义如下:

"假若有一个矩阵 $A$ 及其逆 $A^{-1}$，并且一个群的所有操作对于此矩阵及其逆来说(5.6)式均为有效的话，我们就把这个点群的两个表示，即 $D^{(f)}(R)$ 和 $D^{(g)}(R)$ 这两个 $n\times n$ 矩阵称为该点群的"等价表示"。

方程(5.6)意味着矩阵 $D$ 是由与群的对称操作相联系的一组线性算符，及由计算这组算符对一个 $n$ 维矢量空间中的基矢"f"和"g"的作用所决定的。由任何一个特定群所产生的表示数目，是仅由可能有的相似变换的数目来限制的。

应用

方程(5.6)的运用和效果，可由任何一个点群的表示，比如说用 $C_{3v}$ 的表示来验证。我们已经看到，随着基的改变可以算出各种不同的表示，假若这些表示是与(5.6)式一致的话，这些表示就是等价的。"$p$"原子轨函和氨分子点群的表示是与(3.15)和(3.20)式中看到的完全相同。为了便于参考，我们将 $C_{3v}$ 群的表示复制在表5.1中标题 $\Gamma_i$ 下面。

为了在一个 $p$ 原子轨函的三维函数空间中，得到一个用 $p_x$、$p_y$ 和 $p_z$ 作基的等价表示，其相似变换可由选择有撇的"$p$"作为没有撇的"$p$"的三个线性无关的组合而产生，例如

$$\begin{aligned} p_x' &= (1/\sqrt{2})(p_x+p_y) \\ p_y' &= (i/\sqrt{2})(p_x-p_y) \\ p_z' &= p_z \end{aligned} \quad (5.7)$$

其变换矩阵为:

表 5.1 $C_{3v}$ 的等价表示

| | $\Gamma_1$ | $\Gamma_2$ | $\Gamma_3$ |
|---|---|---|---|
| $E$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| $C_3$ | $\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a^* & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $C_3^2$ | $\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $\sigma_a$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $\sigma_b$ | $\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & a^* & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $\sigma_c$ | $\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |

$a=e^{-2\pi i/3}$ 和 $a^*=e^{2\pi i/3}$

$$A^{-1}=B=\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ i/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.8}$$

因此，当将 $p$ 函数表示成有撇的"$p$"时，我们就有：

$$A=B^{-1}=\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.9}$$

现在考虑一个绕 $\mathbf{e}_3$ 的转动 $C(\theta)$，那末

$$D^{(f)}(R)=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta & 0\\ -\sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

从(5.6)式我们已得到 $D^{(p)}(C)=AD^{(f)}(C)A^{-1}$，即

$$D^{(p)}(C)$$

$$=\begin{pmatrix}1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta & 0\\ -\sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0\\ i/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}e^{i\theta} & 0 & 0\\ 0 & e^{-i\theta} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{5.10}$$

同样地我们可以用下面的矩阵得出反映的表示：

$$D^{(f)}(\sigma)=\begin{pmatrix}\cos 2\phi & \sin 2\phi & 0\\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

运用相似变换，我们得到

$$D^{(p)}(\sigma)=AD^{(f)}(\sigma)A^{-1}$$

所以

$$D^{(p)}(\sigma)=\begin{pmatrix}0 & e^{-2i\phi} & 0\\ e^{2i\phi} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{5.11}$$

$C_3$ 和 $C_3^2$ 分别为转过角 $\theta=120°$ 和 $240°$ 的转动，而 $\sigma_a$、$\sigma_b$ 和 $\sigma_c$ 分别为相当于与 $\mathbf{e}_3$ 形成的角为 $\phi=0°$、$60°$ 和 $-60°$ 的反映。运用相似变换，我们可得到下面用“$p$”作基矢的 $C_{3v}$ 点群的表示。

$$E=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};\ C_3=\begin{pmatrix}e^{-2\pi i/3} & 0 & 0\\ 0 & e^{2\pi i/3} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};\ C_3^2=\begin{pmatrix}e^{2\pi i/3} & 0 & 0\\ 0 & e^{-2\pi i/3} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};$$

$$\sigma_a=\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix};\sigma_b=\begin{pmatrix}0&e^{2\pi i/3}&0\\e^{-2\pi i/3}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix};\sigma_c=\begin{pmatrix}0&e^{-2\pi i/3}&0\\e^{2\pi i/3}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}。$$

这个表示列在表5.1的$\Gamma_2$中。

$NH_3$分子用"e"作基矢的$C_{3v}$点群的表示$\Gamma_1$已经求出，如图3.4所示。现在让我们沿着价键距将基矢从"e"变成"d"，以此来导出另一个等价于$\Gamma_1$和$\Gamma_2$的表示。

新基矢$\mathbf{d}_1$、$\mathbf{d}_2$和$\mathbf{d}_3$如图5.1中所示。为了便于比较，我们将矢量$\mathbf{e}_1$、$\mathbf{e}_2$和$\mathbf{e}_3$也画在图上。

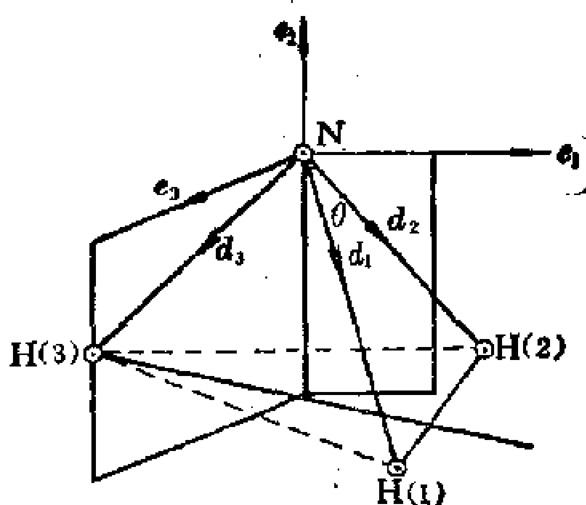



图 5.1

在新的基中，表示是由检验$C_{3v}$的操作在该基矢上的效应来得出的。

$C_3$转动将使$\mathbf{d}_1$转到$\mathbf{d}_2$上、$\mathbf{d}_2$转到$\mathbf{d}_3$上以及$\mathbf{d}_3$转到$\mathbf{d}_1$上，所以

$$C_3\mathbf{d}_1=0\cdot\mathbf{d}_1+1\cdot\mathbf{d}_2+0\cdot\mathbf{d}_3$$
$$C_3\mathbf{d}_2=0\cdot\mathbf{d}_1+0\cdot\mathbf{d}_2+1\cdot\mathbf{d}_3$$
$$C_3\mathbf{d}_3=1\cdot\mathbf{d}_1+0\cdot\mathbf{d}_2+0\cdot\mathbf{d}_3$$

$C_3$的矩阵表示为：

$$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}\qquad(5.13)$$

这种表示的矩阵列在表5.1的$\Gamma_3$下面。由于$\Gamma_1$和$\Gamma_3$是两个等价表示，所以$\Gamma_3$的矩阵可用e和d两组基的相似变换来得到。

假若NH键的方向是与$\mathbf{e}_2$方向的夹角为$\theta$，那么从图5.1的几何图形中，我们就可得出：

$$\mathbf{d}_1=-\mathbf{e}_3\sin\theta-\mathbf{e}_2\cos\theta$$

$$\mathbf{d}_2=\frac{1}{2}(\mathbf{e}_3-\sqrt{3}\,\mathbf{e}_1)\sin\theta-\mathbf{e}_2\cos\theta$$

$$\mathbf{d}_3=\frac{1}{2}(\mathbf{e}_3+\sqrt{3}\,\mathbf{e}_1)\sin\theta-\mathbf{e}_2\cos\theta \tag{5.14}$$

从(5.14)式我们可得到：

$$\mathbf{e}_1=(0\cdot\mathbf{d}_1-\mathbf{d}_2+\mathbf{d}_3)/\sqrt{3}\sin\theta$$

$$\mathbf{e}_2=-(\mathbf{d}_1+\mathbf{d}_2+\mathbf{d}_3)/3\sin\theta$$

$$\mathbf{e}_3=-(2\mathbf{d}_1-\mathbf{d}_2-\mathbf{d}_3)/3\sin\theta \tag{5.15}$$

若将“e”看作为“f”的基，而将“d”看作为“g”的基，那么变换矩阵即为：

$$A=\begin{pmatrix} 0 & -1/3c & -2/3s \\ -1/\sqrt{3}\,s & -1/3c & 1/3s \\ 1/\sqrt{3}\,s & -1/3c & 1/3s \end{pmatrix} \tag{5.16}$$

这里的$s=\sin\theta$; $c=\cos\theta$和$(A^{-1})_{ij}=A_{ji}/|A|$。

$\Gamma_3$的矩阵$D^{(g)}(R)$是由$\Gamma_1$的矩阵$D^{(f)}(R)$用相似变换$AD^{(f)}(R)A^{-1}$得到的。

## 5.2 表示的特征标

为了建立一个表示，也可以设想一个一维的矢量空间。即使在一个指定的矢量空间中，基的选择仍然具有任意性。已经在5.1节中证明过，随着基的改变，表示的组成矩阵也不一样。强调等价表示的概念，正是为了表明这些不同矩阵表示之间的联系。至此，产生了这样一个问题：在没有任何特定基可供参考的情况下，通常是怎样来描写一个表示的？又有哪些参数与表示相联系而使等价表示保持不变呢？基的改变并不会影响这些参数的不变性。

假定我们用 $\chi[D(R)]$ 来表示与矩阵表示 $D(R)$ 相关联的不变量。由于 $D^{(q)}(R)=AD^{(l)}(R)A^{-1}$ 可以为基的变换提供手段，对于具有逆为 $A^{-1}$ 的任何一个矩阵 $A$ 来说，其不变量 $\chi$ 可定义为 $\chi[AD(R)A^{-1}]$。

一个矩阵 $D$ 的迹就是与其表示相联系的那个不变量。若 $D$ 是一个具有元素为 $d_{ij}$ 的 $n\times n$ 矩阵，那么其迹为：

$$\mathrm{Sp}(D)=\sum_{i=1}^{n}d_{ii} \tag{5.18}$$

假若 $X$ 和 $Y$ 是两个任意的矩阵，那么容易证明：

$$\mathrm{Sp}(XY)=\mathrm{Sp}(YX)$$

若将此结果应用到矩阵 $ADA^{-1}$ 中去，那么 $\mathrm{Sp}(ADA^{-1})=\mathrm{Sp}(D)$。因此，用矩阵 $D^{(l)}(R)$ 和 $D^{(q)}(R)$ 作为一个群的两个表示是等价的，由此得到：

$$\mathrm{Sp}\,D^{(l)}(R)=\mathrm{Sp}\,D^{(q)}(R) \tag{5.19}$$

在表 5.1 中所给出的 $\Gamma_1$、$\Gamma_2$ 和 $\Gamma_3$ 三个表示矩阵的迹列在表 5.2 上，它进一步证实表示特征标的不变性。

表 5.2

| | $\Gamma_1$ | $\Gamma_2$ | $\Gamma_3$ |
|---|---|---|---|
| $E$ | 3 | 3 | 3 |
| $C_3$ | 0 | 0 | 0 |
| $C_3^2$ | 0 | 0 | 0 |
| $\sigma_a$ | 1 | 1 | 1 |
| $\sigma_b$ | 1 | 1 | 1 |
| $\sigma_c$ | 1 | 1 | 1 |

矩阵迹的不变性是表示等价性的一个判据。对于一个群的每一个元素 $R$ 来说，其矩阵 $D(R)$ 的迹值产生一组数，这组数是该表示的特征。从表 5.2 可以看到，所有等价表示产生出相同的一组数。假如表示是不等价的，则其迹给出一组不同的数。这些数

$\mathrm{Sp}\,D(R)$，叫做用矩阵 $D(R)$ 作表示的群元素 $R$ 的特征标。特征标通常用 $\chi$ 来表示，而且

$$\chi(R)=\mathrm{Sp}[D(R)] \tag{5.20}$$

一个点群的元素，可以分成共轭元素互不相容的类。若 $X$ 和 $Y$ 是共轭元素，则必有某个群元素 $R$ 能满足：

$$D(X)=D(R^{-1})\,D(Y)\,D(R)$$

由于 $D(R^{-1})=D^{-1}(R)$，我们可将上式写成：

$D(X)=D^{-1}(R)\,D(Y)\,D(R)$，而最终的结果为：$\mathrm{Sp}\,D(X)=\mathrm{Sp}\,D(Y)$。所以

$$\chi D(X)=\chi D(Y) \tag{5.21}$$

为此，将一个群的不同类的特征标联在一起就称为该点群的“特征标表”，如在表 5.3 中所示。

表 5.3

| 类 | $E$ | $C_3,\ C_3^2$ | $\sigma_a,\ \sigma_b,\ \sigma_c$ |
|---|---|---|---|
| 特征标 | 3 | 0 | 1 |

## 5.3 可约表示

假若我们看一看表 5.1 中 $C_{3v}$ 点群的表示，就可看到 $\Gamma_1$ 和 $\Gamma_2$ 是方块对角矩阵，而 $\Gamma_3$ 却不是。对于如 $\Gamma_1$ 和 $\Gamma_2$ 这样的一些方块对角矩阵通常可写成如下的形式：

$$D(R)=\left(\begin{array}{c|c} D'(R) & 0 \\ \hline 0 & D''(R) \end{array}\right) \tag{5.22}$$

用符号就说成 $D(R)$ 是 $D'(R)$ 和 $D''(R)$ 的直和。

若令 $\Gamma_1'$ 和 $\Gamma_2''$ 分别对应于 $D'(R)$ 和 $D''(R)$ 的表示。若能对一个表示 $\Gamma$ 选择一组基，这组基使此表示的矩阵出现(5.22)式的形式，也就是说此表示矩阵可看作其对应矩阵的直和；那么，就称表示 $\Gamma$ 是一个可约表示，而且

$$\Gamma = \Gamma'_1 + \Gamma''_2 \tag{5.23}$$

在表5.1中所给的例子中，很明显$\Gamma_1$和$\Gamma_2$是可约表示，而$\Gamma_3$是不可约的。倘若找不到一个适当的相似变换，从而也就不能使表示进一步约化，那么这种表示就称为“不可约的”。当一个表示被完全分解成它的不可约表示部分时，就可用如下的符号来表示：

$$\Gamma = \sum \Gamma_q$$

在某些约化中，若个别不可约表示多次出现时，就可用如下的形式来表示：

$$\Gamma = \Gamma_1 + n\Gamma_2 + \cdots + \Gamma_g$$

**练习**

(1) 导出$C_{4v}$群表示的全部矩阵。

(2) 试将$D_6$群的12个操作进行相似变换，并确定这些操作的排列。

(3) 试证明阿贝耳群的所有不可约表示都是一维的。

# 第六章　不可约表示和特征标表*

群表示是处理分子振动、价键理论和晶体场理论问题中的一种强有力工具。正交定理是构成群的不可约表示矩阵元的一个基本定理。这个定理揭示出用群来描述一个系统的结构细节。

## 6.1　正交定理

"在第 $i$ 个不可约表示 $\Gamma_i$ 中，假若与一个操作 $R$ 相对应的矩阵中第 $m$ 行第 $n$ 列的元素为 $[D_i(R)]_{mn}$，则正交定理可表述为：

$$\sum_R [D_i(R)]^*_{mn}[D_j(R)]_{m'n'}=\frac{h}{(l_il_j)^{1/2}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \qquad (6.1)$$

这里的 $*$ 代表该元素的复共轭；$h$ 是群的阶；$l$ 是矩阵的阶，也就是该不可约表示的维数。"

方程(6.1)包括三种不同情况：

(i) 若 $\Gamma_i$ 和 $\Gamma_j$ 是两个不同的不可约表示，因此 $\delta_{ij}=0$，于是

$$\sum_R [D_i(R)]^*_{mn}[D_j(R)]_{m'n'}=0 \qquad (6.2)$$

(ii) 若 $\Gamma_i$ 和 $\Gamma_j$ 是两个没有区别的不可约表示，但 $m\neq m'$ 和 $n\neq n'$，因此 $\delta_{mm'}=\delta_{nn'}=0$，于是

$$\sum_R [D_i(R)]^*_{mn}[D_j(R)]_{m'n'}=0 \qquad (6.3)$$

(iii) 若 $i=j$、$m=m'$ 及 $n=n'$，于是

$$\sum_R [D_i(R)]^*_{mn}[D_j(R)]_{m'n'}=\sum_R [D_i(R)]^2_{mn}=h/l_i \qquad (6.4)$$

## 6.2　不可约表示及其特征标

让我们来考虑一个含有 $h$ 个元素（包括恒等元素）的群 $G$。$G$ 的

* 本章原书中一些印错的符号，均已改正——译者注。

元素可分成互为共轭元素的 $k$ 个不同类。所以此群有 $k$ 个不同的不可约表示 $\Gamma_1$、$\Gamma_2$…、$\Gamma_k$，而这些不可约表示的维数分别为 $l_1$、$l_2$…、$l_k$。我们现在来讨论有关不可约表示性质的两个重要定理。

**定理 I:**

群的不可约表示的维数平方和等于群的阶。

$$\sum_{i=1}^{k} l_i^2 = h \tag{6.5}$$

此定理的证明十分冗长，我们不准备在这里给予证明。

**定理 II:**

各个不同不可约表示的特征标 $\chi$ 满足下面的关系:

$$\sum_{p=1}^{k} g_p \chi_i(R_p)\chi_j(R_p) = h\,\delta_{ij} \tag{6.6}$$

证明:

假若 $m=n$ 和 $m'=n'$，但 $i\neq j$；那么从正交定理(6.1)式我们可得到:

$$\sum_R [D_i(R)]^*_{mm}[D_j(R)]_{m'm'} = \frac{h}{(l_i l_j)^{1/2}}\delta_{ij}\,\delta_{mm'} \tag{6.7}$$

(6.7)式左边指的就是 $D_i(R)$ 和 $D_j(R)$ 的对角元素。若写出 $m(m=1,\ 2,\ \cdots,\ l_i)$ 及 $m'(m'=1,\ 2,\ \cdots, l_j)$ 值的全部可能的搭配，并将其结果进行求和，我们就可得到:

$$\sum_{m=1}^{l_i}\ \sum_{m'=1}^{l_j}\ \sum_R [D_i(R)]^*_{mm}[D_j(R)]_{m'm'} = \frac{h}{(l_i l_j)^{1/2}}\delta_{ij}\sum_{m=1}^{l_i}\ \sum_{m'=1}^{l_j}\delta_{mm'} \tag{6.8}$$

假若这种求和是对一个特定的操作 $R$ 进行的，我们就可得到:

$$\left(\sum_{m=1}^{l_i}[D_i(R)]^*_{mm}\right)\left(\sum_{m'=1}^{l_j}[D_j(R)]_{m'm'}\right) = \chi_i^*(R)\chi_j(R)$$

若上面的求和遍及全部群元素 $R$，我们可得到(6.8)式的左边为:

$$\sum_{p=1}^{k} g_p \chi_i^*(R)\chi_j(R) = h\,\delta_{ij} \tag{6.9}$$

推论:

（i）不可约表示的特征标平方和是归一的*。

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \tag{6.10}$$

（ii）由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的矢量是正交的。

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0, \qquad 当 i \neq j 时, \tag{6.11}$$

（iii）在一个给定的表示中（可约或不可约）所有属于同一类操作矩阵的特征标是恒等的(见表 5.2)。

## 6.3 应用

（i）$C_{2v}$ 点群($E$、$C_2$、$\sigma_v$、$\sigma_v'$)

$C_{2v}$ 群由四个元素组成，并且每个元素都属于不同的类。根据定理 I：

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$$

上式唯一的解为 $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$。因此 $C_{2v}$ 群有四个一维的不可约表示。这些表示的特征标就是表示本身。显而易见，这些不可约表示是一维的。假若这些不可约表示不是一维的话，如前面定理所述，其特征标可根据表示的矢量性质计算出来。

在四维空间中，一个合适的矢量将有一个与 $E$ 相应的分量1，显然将有

| | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 |

上表的理由在于 $\sum_R [\chi_1(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$。这样所有剩下的三个表示必为 $\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4$，这只有当每个 $\chi_i(R) = \pm 1$ 时才能成立。为了使剩下的三个表示中的每一个都与 $\Gamma_1$ 正交[推论(ii)]，按方程(6.11)的要求必须有两个+1和两个−1。这样就可

* 原书误为正交的，已改正——译者注。

写出 $C_{2v}$ 群的特征标表为：

$C_{2v}$ 的特征标表

| $C_{2v}$ | | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | $\Gamma_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | $\Gamma_2$ | 1 | 1 | −1 | −1 |
| $B_1$ | $\Gamma_3$ | 1 | −1 | 1 | −1 |
| $B_2$ | $\Gamma_4$ | 1 | −1 | −1 | 1 |

(ii) $C_{3v}$ 点群($E$、$2C_3$、$3\sigma_v$)

由于 $C_{3v}$ 群有三个类，所以不可约表示也应有三个。因此

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2=h=6$$

可能的 $l_i$ 值将为1、1 和 2。在所有的群中总都有一个一维的表示，此表示的特征标全都等于 1。这也可用公式(6.9)来证实，即

$$g_1|\chi_1(E)|^2+g_2|\chi_1(C_3)|^2+g_3|\chi(\sigma)|^2$$

$$=1\times l_1^2+2\times l_1^2+3\times l_1^2=6$$

现在我们来寻求 $\Gamma_2$——一个在六维空间中其特征标为 ±1并与 $\Gamma_1$ 为正交的矢量。这个矢量的分量必须由三个 +1 和三个 −1 所组成。因为 $\chi(E)$ 必须永远为+1，而 $\chi(\sigma)$ 必须为−1，所以 $\Gamma_2$的特征标将是1、1、−1。

还有一个表示是二维的。所以 $\chi_3(E)=2$。而 $\chi_3(C_3)$ 及 $\chi_3(\sigma_v)$ 可用(6.11)式来计算。取一次 $\chi_1$ 和 $\chi_3$ 后，再取一次 $\chi_2$ 和 $\chi_3$，我们就可得到：

$$\sum_R g_i\chi_1(R)\chi_3(R)$$

$$=g_1\chi_1(E)\chi_3(E)+g_2\chi_1(C_3)\chi_3(C_3)+g_3\chi_1(\sigma_v)\chi_3(\sigma_v)=0$$

即 $$1\times1\times2+2\times1\times\chi_3(C_3)+3\times1\times\chi_3(\sigma_v)=0$$

所以

$$2\chi_3(C_3)+3\chi_3(\sigma_v)=-2 \qquad (a)$$

以同样方法从 $\sum_R g_i\chi_2(R)\chi_3(R)$ 可得到:

$$2\chi_3(C_3)-3\chi_3(\sigma_v)=-2 \qquad (b)$$

从($a$)和($b$)我们可求出:

$$\chi_3(C_3)=-1 \quad 和 \quad \chi_3(\sigma_v)=0$$

用这些值我们就可作出 $C_{3v}$ 群的特征标表。

**$C_{3v}$ 的特征标表**

| $C_{3v}$ | | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | $\Gamma_1$ | 1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | $\Gamma_2$ | 1 | 1 | −1 |
| $E$ | $\Gamma_3$ | 2 | −1 | 0 |

$\Gamma_3$ 可借助于公式(6.10)来检验。

(iii) $C_{4v}$ 点群($E$、$C_2$、$2C_4$、$2\sigma_v$、$2\sigma_d$)

$C_{4v}$ 群中有五个类。这样就有五个不可约表示。所以

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2+l_4^2+l_5^2=8$$

$l_i$ 唯一可能的解是 1, 1, 1, 1 和 2。因此对于恒等操作来说，五个不可约表示的特征标将为 $(\Gamma_1)\chi_1(E)=1$, $(\Gamma_2)\chi_2(E)=1$, $(\Gamma_3)\chi_3(E)=1$, $(\Gamma_4)\chi_4(E)=1$ 及 $(\Gamma_5)\chi_5(E)=2$。现在我们还须在一个八维空间中寻求 $\Gamma_2$、$\Gamma_3$ 和 $\Gamma_4$ 的表示，这些表示的所有特征标均为±1。稍经一试这些表示也就可从直觉得到。

**$C_{4v}$ 的特征标表**

| $C_{4v}$ | | $E$ | $C_2$ | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | $\Gamma_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | $\Gamma_2$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 |
| $B_1$ | $\Gamma_3$ | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 |
| $B_2$ | $\Gamma_4$ | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 |
| $E$ | $\Gamma_5$ | 2 | −2 | 0 | 0 | 0 |

上表中所给出的一组特征标，遵从正交定理的规律。

## 6.4 可约表示和不可约表示

当将群论应用到分子振动问题中去时，可约表示与不可约表示之间的关系是极为重要的。从 5.1 节中我们已经知道，一个可约表示可借助于相似变换分解为若干个不可约表示。而不可约表示表现为沿对角线的方块因子矩阵。我们也已知道，一个矩阵的特征标不会由于任何的相似变换而有所改变。我们可以写成:

$$\chi(R)=\sum_{j} n_j \chi_j(R) \tag{6.12}$$

这里的 $\chi(R)$是在该可约表示中对应于操作 $R$ 的矩阵的特征标；而 $n_j$ 表示所指定的不可约表示的方块在对角线上重复出现的次数。为了得出这两个表示之间的关系，可在(6.12)式的两边都乘上 $\chi_i(R)$，并在每边都对群的全部操作求和。

$$\sum_R \chi(R)\chi_i(R)=\sum_R\sum_j n_j\chi_j(R)\chi_i(R)=\sum_j\sum_R n_j\chi_j(R)\chi_i(R)$$

对于全部 $j$ 求和中的每一项来说，我们可从方程(6.10)得出：

$$\sum_R n_j\chi_j(R)\chi_i(R)=n_j\sum_R \chi_j(R)\chi_i(R)=n_j\, h\delta_{ij}。$$

由于 $\chi_j(R)$和 $\chi_i(R)$的特征标集是规定为正交矢量，而其长度的平方等于 $h$。这样，在对全部 $j$ 的求和中，只有当 $i=j$ 时，对全部 $R$ 求和中才能保存下来。在这种情况下我们得到：

$$\sum_R \chi(R)\chi_i(R)=hn_i$$

所以

$$n_i=(1/h)\sum_R \chi(R)\chi_i(R) \tag{6.13}$$

这样，只需知道各种特征标，我们就可从上面的公式来确定一个可约表示中第 $i$ 个不可约表示出现的次数。

对于 $C_{3v}$ 群来说，利用不可约表示 $\Gamma_1$、$\Gamma_2$ 和 $\Gamma_3$ 及可约表示 $\Gamma_9$ 可得出特征标表如下。

| I | | II | | | III | IV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{3v}$ | | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | |
| $A_1$ | $\Gamma_1$ | 1 | 1 | 1 | $z$ | $x^2+y^2,\ z^2$ |
| $A_2$ | $\Gamma_2$ | 1 | 1 | −1 | $R_z$ | |
| $E$ | $\Gamma_3$ | 2 | −1 | 0 | $(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$ | $(x^2-y^2,\ xy)\ (xz,\ yz)$ |
| | $\Gamma_p$ | 6 | 3 | −2 | | |

$\Gamma_p$ 中的 $n_i$ 值我们可用(6.13)式得出:

$$n_1=(1/6)[1\times1\times6+2\times1\times3+3\times1\times(-2)]=1$$

$$n_2=(1/6)[1\times1\times6+2\times1\times3+3\times(-1)(-2)]=3$$

$$n_3=(1/6)[1\times2\times6+2\times(-1)\times3+3\times0\times(-2)]=1$$

用符号可写成:

$\Gamma_p=A_1+3A_2+E$, 这也可用下面的表相加来进一步证实。

| $C_{3v}$ | | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_1$ | $A_1$ | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_2$ | $A_2$ | 1 | 1 | −1 |
| $\Gamma_2$ | $A_2$ | 1 | 1 | −1 |
| $\Gamma_2$ | $A_2$ | 1 | 1 | −1 |
| $\Gamma_3$ | $E$ | 2 | −1 | 0 |
| $\Gamma_p$ | | 6 | 3 | −2 |

## 6.5 特征标表

特征标表将点群与有关的分子对称性联系起来。在附录I中,给出了一些在研究分子时有用的和较为重要的对称群的特征标表。现将表示 $C_{4h}$ 群的特征标表转抄于下,以便用来说明表中的各个区域。

**$C_{4h}$ 的特征标表**

| I | II | | | | | | | | III | IV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{4h}$ | $E$ | $C_4$ | $C_2$ | $C_4^3$ | $i$ | $S_4^3$ | $\sigma_h$ | $S_4$ | | |
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ | $x^2+y^2$, $z^2$ |
| $B_g$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | | $x^2-y^2$, $xy$ |
| $E_g$ | $\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$ | $\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$ | $\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$ | $\begin{rcases}-i \\ i\end{rcases}$ | $(R_x, R_y)$ | $xz$, $yz$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $z$ | |
| $B_u$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | | |
| $E_u$ | $\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$ | $\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$ | $\begin{rcases}i \\ -i\end{rcases}$ | $(x, y)$ | |

为了说明问题，在6.4节中所给出的$C_{3v}$的特征表(i)及在上面给出的$C_{4h}$的特征表(ii)，都分成用(I)、(II)、(III)和(IV)来表示的四个区域。在表的首行左角上所给的是点群的圣弗利斯符号。在区域(II)中，沿首行所列的是集合起来的各个不同类的群元素。各种符号的含义说明如下：

I．考察一下$C_{3v}$的特征标表(参看6.4节)我们就可看到，在$C_{3v}$的列(I)下面的不可约表示命名为$A_1$、$A_2$和$E$。$C_{4v}$的特征表的同一区域中的$B$，也是采用这种命名。这种符号是在1933年由穆利肯(Mullikan)以一种颇为任意的方式引入的，但至今仍旧使用它们。这些符号的意义如下：

(i) 所有一维表示标记为$A$或$B$;二维表示标记为$E$;而三维表示标记为$T$或者有时也标记为$F$。

(ii) 对应于经$2\pi/n$的转动轴$C_n$为对称的一维表示，即当$\chi(C_n)=1$时，用$A$来标记；而反对称时，即当$\chi(C_n)=-1$时，用$B$来标记。

(iii) 附加在$A$和$B$上的下标1及2(参看$C_{4v}$的特征标表)，是用来标志这些表示对垂直于主轴的$C_2$轴为对称的或反对称的。

如果分子中没有$C_2$轴，则标志这些表示对于垂直的对称面是对称的或是反对称的。

(iv) 例如在$C_{4v}$这样一种有反演中心的群中，用下标$g$(gerad在德文中的意思是偶数)加到对于反演为对称的表示符号上；而用下标$u$(ungerad在德文中的意思是奇数)加到对反演为反对称的那些表示符号上。

(v) 一撇和两撇分别用来表示对$\sigma_h$来说是对称的和反对称的。

II. 在区域(II)中，所列的是群的不可约表示的特征标。

在区域(III)中，我们看到有$x$、$y$、$z$、$R_x$、$R_y$及$R_z$六种符号。前面三个符号表示坐标，而$R$表示绕下标所指的轴的转动。若将在$C_{3v}$中三个类操作的每一个类都用矩阵来表示一个操作，这样就能对上述的六个符号提供清晰的说明。从5.1节可以看到：

$$\underset{E}{\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}}\underset{C_3}{\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}}\underset{\sigma_v}{\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}}$$

这些矩阵都是方块因子矩阵，所以可以划分成这样两个不可约表示：

$$\Gamma_1:\ \underset{E}{\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}},\ \underset{C_3}{\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2\\-\sqrt{3}/2&-1/2\end{pmatrix}},\ \underset{\sigma_v}{\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}}。\ \Gamma_{xy}$$

这是要特别注意的，即在上面所给出的表示中，基$z$既不与$x$也不与$y$或与它们两者相混合。因此$z$本身是群的一个独立表示。这也可从第二个子矩阵看出，它构成一个依次可用$\Gamma_2$来表示的表示：

$$\begin{matrix}&E&C_3&\sigma_v\\\Gamma_2:&(1),&(1),&(1)。\ \Gamma_z\end{matrix}$$

因为$\Gamma_3$是绕 $z$ 轴对称的，它相应于前面我们曾用过的 $A_1$ 来标记。

对表示 $\Gamma_1$ 来说，转动 $C_3$ 的特征标是$-1$。因此它相应于表示 $E$。要注意不要将表示 $E$ 与恒等操作 $E$ 相混淆。还可看到，$x$ 和 $y$ 合在一起就与表示 $E$ 有相同的变换。

转动 $R_z$ 把 $E$ 变换成为它的自身，把 $C_3$ 也变换成它的自身，但使 $\sigma_v$ 的方向倒转。所以 $R_z$ 是特征标为1、1、$-1$ 的表示的一个基，因此它用 $A_2$ 来标记。

在区域(IV)中，按照变换的性质列出了坐标的平方和二次乘积。例如 $xz$ 和 $yz$ 一对函数必须有和 $x$、$y$ 这一对函数有相同的变换性质，这是因为在该群的全部对称操作作用下，$z$ 都变换成它的自身。所以$(xz, yz)$就写成对应于 $E$。

**练习**

1. 水分子的对称操作为$E$、$C_2$、$\sigma_v$、$\sigma_v'$。试列出作用在一个广义点上的变换矩阵表示式，并证明：

(i) $C_2\sigma_v=\sigma_v'$; (ii) $\sigma_v\cdot\sigma_v'=C_2$ 及 (iii) $(C_2)^2=E$。

2. 试用下面的特征标求出 $O$ 群表示的不可约分量。

| | $E$ | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_2'$ | $6C_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\chi$ | 17 | $-1$ | 5 | $-1$ | $-3$ |

3. 试用下面的特征标求出 $C_{\infty v}$ 群表示的不可约分量。

| | $E$ | $2C_\phi$ | $\sigma_v$ |
|---|---|---|---|
| $\chi$ | 5 | $1+4\cos\phi$ | $-1$ |

# 第七章　分子振动及其表示

## 7.1　引言

群论本质上是抽象数学的一个分支，其发展并不取决于任何物理模型。在前面的一些章中已经讨论过群论可用基矢作为表示的基。也可用波函数来作为表示的基。最早是由布雷斯特(Brester)(1913 年)将分子的对称性应用到分子的振动问题中去。维格纳(Wigner)(1939 年)首次将群论方法应用来研究分子振动。

在研究分子振动时，我们考察的是在分子平衡位置附近核的微小运动。平衡构型构成一个固定的参考骨架。偏离平衡位置构型的变形，在研究分子振动中是极为重要的。一个分子的给定变形可用一些矢量来描述，这些矢量代表原子各自从它们平衡位置上的位移。从每个核的平衡位置到它在称为 $X$ 构型中所处的位置，可画一个箭头来表示。当将对称操作 $R$ 作用到构型 $X$ 上而产生的新构型为 $X'$ 时，这时原始骨架要保持不变。当 $R$ 作用到某骨架上而使核 $p$ 转动或者反映到核 $q$ 的位置上时，那么在新构型 $X'$ 中 $q$ 所产生的位移，可由把 $R$ 作用到描述 $X$ 中 $p$ 位移的箭头上来得到。

假若上面所描述的是指势能是坐标的函数，此坐标函数可把某确定值 $V(X)$ 与每一种构型 $X$ 联系起来。由于势能是与平衡位置时分子的骨架有关，因此我们可以预料此函数应与同样也能描述分子对称性的分子点群有简单的关系。

一个振动分子的混乱内部运动是由许多相当简单的振动组合

而成的，这些简单的振动称为简正振动，它们是由分子的简正方式振动所产生的。每个这种简正方式振动都有其固有的频率，这种频率称为基频。一个分子的简正方式可用第 $i$ 个原子的质量权重(mass-weighted)位移坐标 $q_i$ 来表示：

$$q_i = A_{ik}\cos(2\pi\nu_k t + \varepsilon)$$

而简正坐标 $Q$ 应为

$$Q_k = \sum_i a_{ik} q_i \text{ 这里的 } a_{ik} = A_{ik}/(\sum_i A_{ik})^{\frac{1}{2}}$$

群论方法应用到分子振动问题中去是与这样的事实相联系，即分子的简正方式及简正坐标有一定的对称性。若将分子中的原子人为地看作是静止时，则分子可以有许多对称元素。然而分子中的原子决不是真的处于静止状态，因此对称元素被认为是存在于分子的平衡构型中。

在一个给定的分子中，有多少个具有它们自己固有频率的简正方式振动呢？一个原子有三个运动自由度。在一个由 $N$ 个原子组成的分子中，当 $N$ 个原子都在 $X$ 方向上同时移动一个相同的距离时，这就是分子质心的移动。这种移动也可在 $Y$ 和 $Z$ 方向上发生。这就是三个平动自由度。类似地绕 $X$、$Y$ 和 $Z$ 轴的转动，将产生另外三个转动自由度。因此，振动自由度数将为 $3N-6$。

对线型分子来说，绕核轴的转动对分子运动自由度没有贡献。因此，在一个线型分子中只有两个转动自由度，所以一个线型分子将有 $3N-5$ 个振动自由度。

一个分子所具有的自由度数等于完全确定其核的位置所需要的坐标数。简正方式数等于该分子所具有的振动自由度数。

## 7.2 分子的简正方式

三氯化硼、碳酸根离子及三氧化硫分子属于 $D_{3h}$ 点群，这些分

子可用来作为阐明分子简正方式的一些直观实例。如 $BF_3$ 这是一个非线型的四原子分子，它具有 $3\times4-6=6$ 个简正方式。$BF_3$ 简正方式的定性图象如图 7.1 所示。

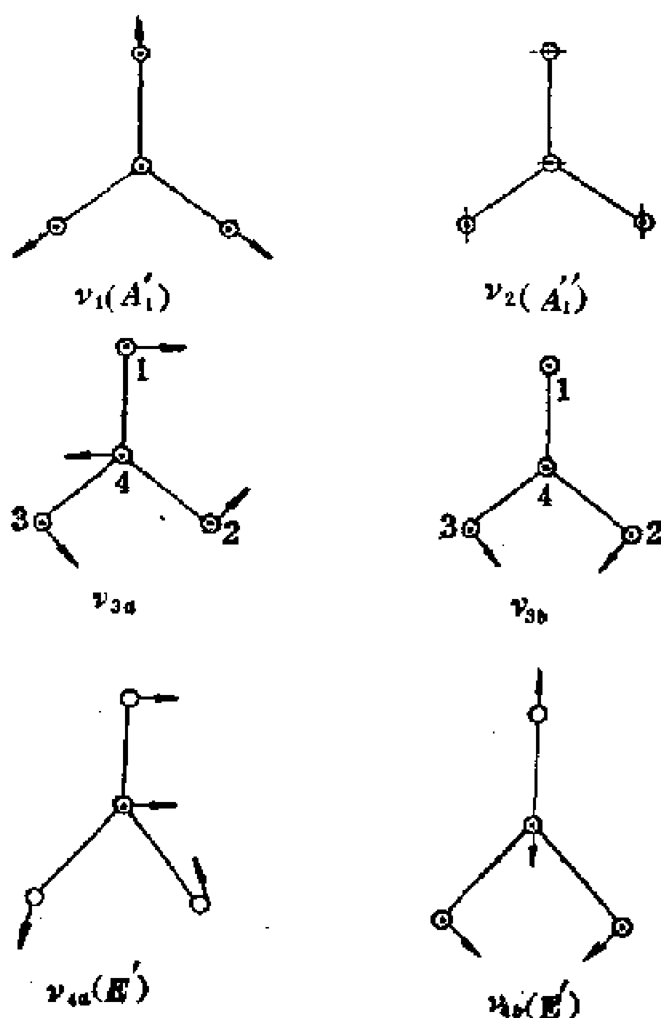



图 7.1 $BF_3$ 的六个简正方式

简正方式有两个重要的性质：

（i）表示瞬时位移的每一个矢量可看作为是三个基矢的合成矢量。

（ii）每一个简正方式构成了一个不可约表示的基。

从第四和第五章中我们已经知道，可以用许多种方法来选择基矢。但是在分子振动中只有两种方法才是有意义的。

在第一个方法中，是在构成分子的每一个原子上都附有一个

独立的笛卡尔坐标系统。在这种坐标系统中，沿着 $X$、$Y$ 和 $Z$ 轴都放上一个单位矢量。表示第 $i$ 个原子的位移矢量可以写成位移坐标 $x_i$、$y_i$、$z_i$ 的矢量和。这样，$3N$ 个运动自由度就可用 $3N$ 个位移矢量的适当组合来表示。

分解简正方式位移矢量的第二个方法是采用与分子的内坐标(即原子间距及键间角)有关系的基矢。例如在 $BF_3$ 分子中，我们就需要六个内位移矢量来表示它的六个简正方式。我们可以选择三个* B—F 键距的变化及两个 F—B—F 角的变化。第六个内位移矢量可以选择剩下的一个 F—B—F 角的变化，或者选择一个 B—F 键轴与分子平面之间所成角的变化。

让我们再来考察简正方式的另一个重要性质，即它们的对称性。若与 $D_{3h}$ 群(即 $BF_3$ 分子所属的点群)的特征标表一起来仔细研究图 7.1，就可看出无论是每一个简正方式还是一对简正方式，其变换本身恰好是表示的特征标所要求的。很明显，代表 $\nu_1$ 的一组矢量属于 $A_1'$ 表示。同样明显的是，代表 $\nu_2$ 的一组矢量使操作 $E$、$C_3$ 和$\sigma_v$不变，而使操作 $C_2$、$S_3$和 $\sigma_h$ 的方向倒转。因此这个振动方式属于 $A_2''$ 表象。

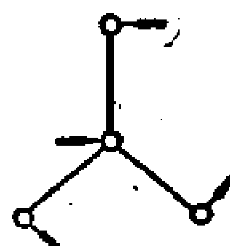
$\nu_{3a}$ 和 $\nu_{3b}$这两个方式共同构成 $E'$ 的基。恒等操作，则按特征标的要求把每一个分量变成为它自身。

$$E(\nu_{3a}) = \nu_{3a} + 0\cdot\nu_{3b}$$
$$E(\nu_{3b}) = 0\cdot\nu_{3a} + \nu_{3b}$$

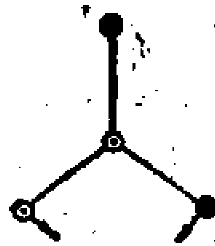
因此表示矩阵为 $\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$，其特征标为 2。

三重转动对 $\nu_{3a}$ 和 $\nu_{3b}$ 中的任何一个方式的效应，是把该方式变成 $\nu_{3a}$ 和 $\nu_{3b}$ 的线性组合。这种变换的形成可在图 7.2 上得到清楚的说明。因此，操作 $C_3$ 在 $\nu_{3a}$ 和 $\nu_{3b}$ 方式上的变换矩阵为：

* 此“三个”二字是译者所加的——译者注。



$\nu_{3a}(E')$

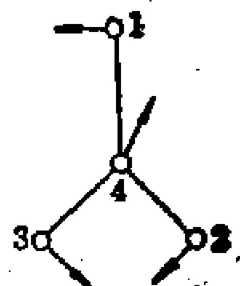


$\nu_{3b}(E')$

$$C_3(\nu_{3b}) = -(3/2)\nu_{3a} - 1/2\nu_{3b}$$

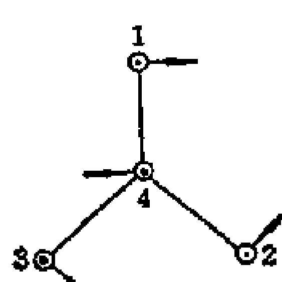
1　　+　　=

2　　+　　=

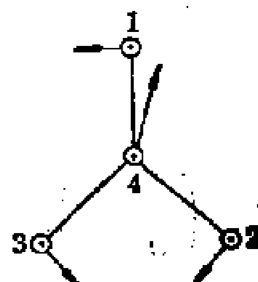



3　　+　　=

4　　+　　=




$C_3$




$$C_3(\nu_{3b}) = -(3/2)\nu_{3a} - 1/2\nu_{3b}$$

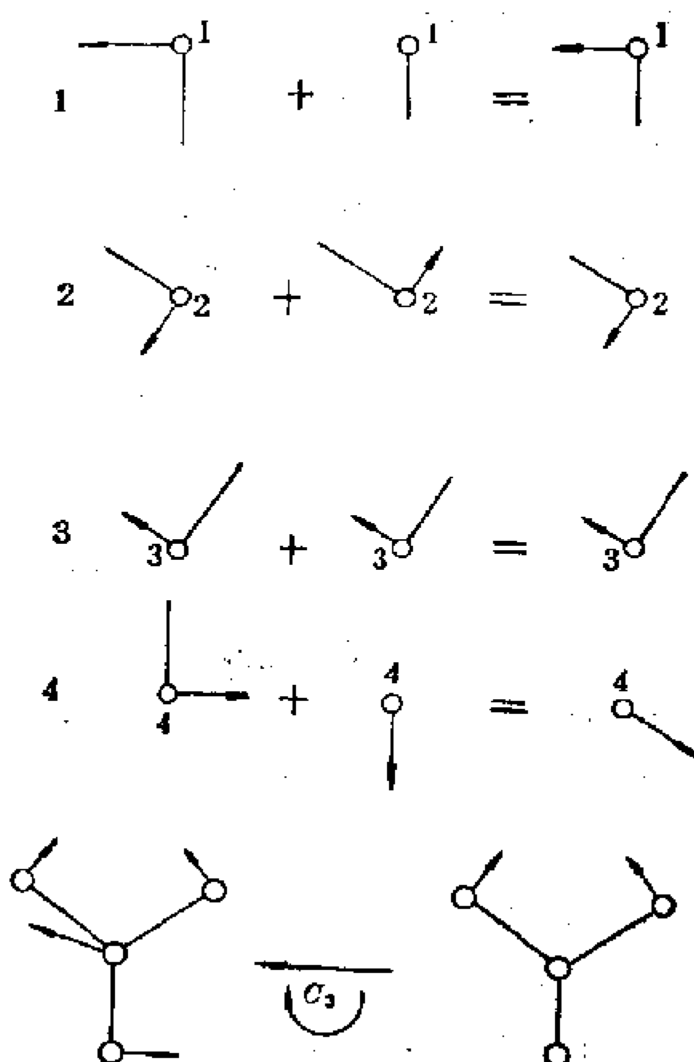


图 7.2

$$\begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 \\ -3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$，其特征标为$-1$。

操作 $C_2$ 的变换如下：

$$C_2(\nu_{3a}) = -\nu_{3a} + 0\cdot\nu_{3b}$$

$$C_2(\nu_{3b}) = 0\cdot\nu_{3a} + \nu_{3b}$$

其变换矩阵为$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$，特征标为 0。

显而易见，$\sigma_h$ 把 $\nu_3$ 的每一个分量变成为它自身，所以其变换矩阵只有对角元素 $i$ 和1，因而其特征标为 2。同样的理由可以证

明 $\nu_{4a}$ 和 $\nu_{4b}$ 是属于 $E'$ 表示。

## 7.3 简正方式对称类型的确定

对 $BF_3$ 分子简正方式的讨论指出了确定任何其他分子的简正方式数目和类型的程序。我们已经看到，由 $N$ 个原子组成的分子的 $3N$ 个位移坐标，构成了该分子点群表示的基。这些表示的特征标就是在这些基矢上分子对称操作变换矩阵的特征标。由于同类中的所有操作特征标是相等的，现在我们来确定 $BF_3$ 分子的每一类对称操作中一个对称操作的特征标。

由于恒等操作使所有原子保持不变，所以 $BF_3$ 的坐标$(x, y, z)$之间的变换矩阵应如下面的图 7.3 所示。

就 $\sigma_v(xy)$ 对称操作来说，其对称面是通过原子 1 和 4。此操作的效应是使 $z_1$ 和 $z_4$ 的方向颠倒，而使 $x_1$、$y_1$ 和 $x_4$、$y_4$ 保持不变。它也使原子 2 和 3 的坐标相互对换。操作 $\sigma_v$ 的变换矩阵可给出如下。

操作 $E$ 和 $\sigma_v$ 的变换矩阵的特征标，就是相应的特定操作在可约表示中的特征标，而这正是我们设法要得到的特征标。因而恒等操作的特征标为 12，而 $\sigma_v$ 的特征标为 2*。

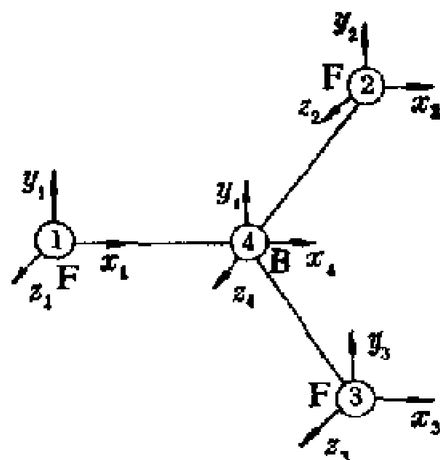



图 7.3

* 原书误为 3，已改正——译者注。

$$E:\begin{pmatrix}x_1'\\y_1'\\z_1'\\x_2'\\y_2'\\z_2'\\x_3'\\y_3'\\z_3'\\x_4'\\y_4'\\z_4'\end{pmatrix}=\left(\begin{array}{c|c|c|c}\begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{matrix} & 0 & 0 & 0\\ \hline 0 & \begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{matrix} & 0 & 0\\ \hline 0 & 0 & \begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{matrix} & 0\\ \hline 0 & 0 & 0 & \begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{matrix}\end{array}\right)\begin{pmatrix}x_1\\y_1\\z_1\\x_2\\y_2\\z_2\\x_3\\y_3\\z_3\\x_4\\y_4\\z_4\end{pmatrix}$$

$$\sigma_v\begin{pmatrix}x_1'\\y_1'\\z_1'\\x_2'\\y_2'\\z_2'\\x_3'\\y_3'\\z_3'\\x_4'\\y_4'\\z_4'\end{pmatrix}=\left(\begin{array}{c|c|c|c}\begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{matrix} & 0 & 0 & 0\\ \hline 0 & 0 & \begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{matrix} & 0\\ \hline 0 & \begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{matrix} & 0 & 0\\ \hline 0 & 0 & 0 & \begin{matrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{matrix}\end{array}\right)\begin{pmatrix}x_1\\y_1\\z_1\\x_2\\y_2\\z_2\\x_3\\y_3\\z_3\\x_4\\y_4\\z_4\end{pmatrix}$$

从上面的变换矩阵可以看出，每一个矩阵都能划分成16个三阶的方块。每个矩阵都只有四个非零方块。对 $E$ 来说所有非零方块对可约表示的特征标都有贡献；而对 $\sigma_v$ 来说只有两个非零方块对特征标有贡献。

表示——变换矩阵——可划分成只能有 $N$ 个非零矩阵的 $N^2$ 个三阶的方块。在对称操作的作用下，若该原子的位置保持不变，则其对角方块为非零。而且每一个不变的原子都将在可约表示的对角线上产生一个相同的方块。这样，我们就可表述成一个法则：

**“一个可约表示的特征标等于相应不变原子的 $3\times3$ 矩阵的特征标乘上 $n$，这里的 $n$ 是对该操作来说不变原子的数目。”**

对称操作 $R$ 作用在原子坐标基上的表示特征标 $\chi(R)$，等于 $\chi_e(R)$ 的 $u_i$ 倍。这里的 $\chi_e(R)$ 是该操作作用在基 $(e_1、e_2、e_3)$ 上的表示特征标；$u_i$ 是在特定操作下不变的原子数目。对称操作作用在基 $(e_1、e_2、e_3)$ 上的变换矩阵的特征标列举在表 7.1 上。

对于 $BF_3$ 的恒等操作来说，可约表示的特征标为 $4\times3=12$，而 $\sigma_v$ 的特征标为 $2\times1=2$。这样，对于 $BF_3$ 的可约表示就可给出如表 7.2 所示。

**表 7.1 对称操作作用在“e”基上的变换矩阵的特征标**

| 角度 | 真转动 | | 非真转动 | |
|---|---|---|---|---|
| | 操作 | 特征标 | 操作 | 特征标 |
| | $C_n^k$ | $1+2\cos(2\pi k/n)$ | $S_n^k$ | $-1+2\cos(2\pi h/n)$ |
| 360 | $E$ | 3 | $\sigma$ | 1 |
| 180 | $C_2$ | $-1$ | $i$ | $-3$ |
| 120, 240 | $C_3^1$, $C_3^2$ | 0 | $S_3^1$, $S_3^5$ | $-2$ |
| 90, 270 | $C_4^1$, $C_4^3$ | 1 | $S_4^1$, $S_4^3$ | $-1$ |
| 72, 288 | $C_5^1$, $C_5^4$ | $1+2\cos72°$ | $S_5^1$, $S_5^4$ | $-1+2\cos72°$ |
| 60, 300 | $C_6^1$, $C_6^5$ | 2 | $S_6^1$, $S_6^5$ | 0 |
| 45, 315 | $C_8^1$, $C_8^7$ | $1+\sqrt{2}$ | $S_8^1$, $S_8^7$ | $-1+\sqrt{2}$ |

**表 7.2**

| | $D_{3h}$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $u_i$ | 4 | 1 | 2 | 4 | 1 | 2 |
| | $\chi_e(R)$ | 3 | 0 | $-1$ | 1 | $-2$ | 1 |
| | $\chi(R)$ | 12 | 0 | $-2$ | 4 | $-2$ | 2 |
| 类中元素的数目 | $g_i$ | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | $g_i\chi(R)$ | 12 | 0 | $-6$ | 4 | $-4$ | 6 |

由于每一类只列出一个操作，因此在 $\chi(R)$ 行中给出的特征标并不能构成一个表示。但是若对每个特征标再乘上此类中的元素数目 $g$，应用 $D_{3h}$ 群的特征标表，表示就可用来作为约化之用，并

将 (6.13) 式稍加改变就可简化为：

$$n_i = (1/h)\sum_R g_i \chi(R)\chi_i(R) \tag{7.1}$$

这里的 $n_i$ 为在该分子的可约表示中第 $i$ 个不可约表示出现的次数。此式也称为约化公式。应用 $D_{3h}$ 的特征标表（表 7.3），$BF_3$ 分子的可约表示可分段生成，并在表 7.4 上给出。

表 7.3　$D_{3h}$ 的特征标表

| $D_{3h}$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2+y^2$, $z^2$ |
| $A_2'$ | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | $R_z$ |
| $E'$ | 2 | −1 | 0 | 2 | −1 | 0 | $(x, y)$ $(x^2-y^2, xy)$ |
| $A_1''$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | |
| $A_2''$ | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | $z$ |
| $E''$ | 2 | −1 | 0 | −2 | 1 | 0 | $(R_x, R_y)$ $(xz, yz)$ |

表 7.4　$BF_3$ 分子可约表示的生成

| $h=12$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | $\sum_R g_i\chi(R)\chi_i(R)$ | $n_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $g_i\chi(R)$ | 12 | 0 | −6 | 4 | −4 | 6 | | |
| $\chi_{A_1'}(R)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | |
| $g_i\chi(R)\chi_{A_1'}(R)$ | 12 | 0 | −6 | 4 | −4 | 6 | 12 | 1 |
| $\chi_{A_2'}(R)$ | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | | |
| $g_i\chi(R)\chi_{A_2'}(R)$ | 12 | 0 | 6 | 4 | −4 | −6 | 12 | 1 |
| $\chi_{E'}(R)$ | 2 | −1 | 0 | 2 | −1 | 0 | | |
| $g_i\chi(R)\chi_{E'}(R)$ | 24 | 0 | 0 | 8 | 4 | 0 | 36 | 3 |
| $\chi_{A_1''}(R)$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | | |
| $g_i\chi(R)\chi_{A_1''}(R)$ | 12 | 0 | −6 | −4 | 4 | −6 | 0 | 0 |
| $\chi_{A_2''}(R)$ | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | | |
| $g_i\chi(R)\chi_{A_2''}(R)$ | 12 | 0 | 6 | −4 | 4 | 6 | 24 | 2 |
| $\chi_{E''}(R)$ | 2 | −1 | 0 | −2 | 1 | 0 | | |
| $g_i\chi(R)\chi_{E''}(R)$ | 24 | 0 | 0 | −8 | −4 | 0 | 12 | 1 |

因此，所生成的可约表示可用下式表示：

$$\Gamma = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E'' \tag{7.2}$$

借助于有关的特征标表，可以有效地从表示中分离出平动和转动。至于那些是属于平动，那些是属于转动，可直接由特征标表右边的列中得出。对于 $D_{3h}$ 群来说有如下的关系：

$A_1'\cdots$无； $A_2'\cdots R_z$； $E'\cdots(x,\ y)$；

$A_1''\cdots$无； $A_2''\cdots z$ 及 $E''\cdots(R_x,\ R_y)$。

因此，分子绕 $z$ 轴转动属于 $A_2'$，而绕 $x$ 和 $y$ 轴转动属于 $E''$。分子在 $x$ 和 $y$ 方向上的平动属于 $E'$，而在 $z$ 方向上的平动属于 $A_2''$。这样，$BF_3$ 分子的转动和平动生成表示为：

$$\Gamma_{转.平} = A_2' + E'' + A_2'' + E' \tag{7.2'}$$

所以其振动生成表示为：

$$\Gamma_{振} = \Gamma - \Gamma_{转.平} = A_1' + 2E' + A_2'' \tag{7.3}$$

## 7.4 内坐标和简正方式

我们在前面一节已经看到，简正方式可表达为原子坐标的矢量和。内位移坐标也可以用来描述简正方式。内坐标能给出一个分子振动的实际物理图象。内坐标也能提供键的伸缩和弯曲是怎样对分子图象及其简正方式作出贡献的有关知识。

描写分子所有振动形式的内坐标可分为六种不同的类型。

(1) 键的伸缩——$\Delta d$。这个坐标对于化学工作者来说是特别有意义的，因为它有助于阐明化学键的性质。

(2) 键间角的弯曲——$\delta(\angle)$。这个坐标定义为两个键间夹角的变化。

(3) 摇摆——$\rho(d)$。摇摆坐标是弯曲坐标的一种特殊情况，这里在它的平衡构型中所讨论的角是 180°。

(4) 摆动——$\rho\omega$。其定义为一个键与该分子的一个平面之间

夹角的变化。

(5) 扭转——$\tau$。其定义为两个平面间夹角的变化。

(6) 偏离平面的变形——$\pi$。偏离平面变形的对称性可被一个原子运动所破坏。例如在 $BF_3$ 分子中，中心原子 B 的运动破坏了 $\sigma_h$ 的对称性。

内坐标矢量可以用来作为一个点群表示的基。对称操作可按以下方式来影响内坐标。

对称操作可以使坐标不变而改变它的正负号；或者它能使与另一个化学符号交换坐标。我们已经知道，只有当坐标不变时才能在表示的对角线上产生非零的子矩阵，从而对特征标作出贡献。例如，若在一个分子中，对一个对称操作来说其内坐标 $\Delta d_1$ 和 $\Delta d_2$ 保持不变，则其变换矩阵即为：

$$
\begin{pmatrix} \Delta d_1' \\ \Delta d_2' \\ \Delta d_3' \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta d_j' \end{pmatrix}
=
\left(\begin{array}{cc|cc}
1 & 0 & \cdots & \cdots \\
0 & 1 & \cdots & \cdots \\
\hline
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots
\end{array}\right)
\begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta d_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta d_j \end{pmatrix}
$$

变换矩阵的特征标等于不变坐标的数目。

一组坐标或者是它们自身之间的置换，或者是对于群的全部对称操作来说保持不变，都称为一个“对称性等价集”。三个内平移坐标 $\Delta r$(B—F)就是对称性等价集的一个例子。三个角的弯曲坐标 $\delta$(FBF)构成另一个等价集，而偏离平面变形 $\pi$ 则本身构成一个独立的集。

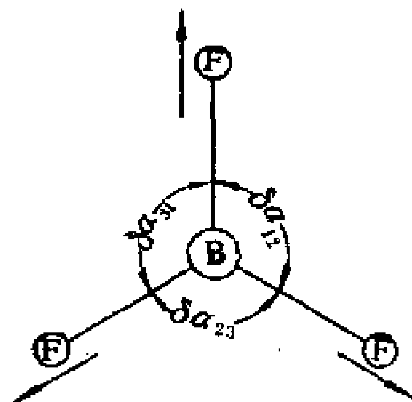


图 7.4

对称性等价集的一个很有用的性质是一个集的坐标不能与另一个集的坐标相交换。因此，假若基矢是以每一个集的坐标排列在一起的形式来划分，那末变换矩阵也是以同样的方式来划分。表示的特征标就等于非零对角矩阵的特征标之和。$BF_3$ 分子的内坐标表示在图 7.4 上。

$C_3^1$ 的变换矩阵如下所示：

$$C_3^1:\begin{pmatrix}\Delta d_1'\\ \Delta d_2'\\ \Delta d_3'\\ \delta\alpha_{12}'\\ \delta\alpha_{23}'\\ \delta\alpha_{31}'\\ \pi'\end{pmatrix}=\left(\begin{array}{ccc|ccc|c}0&1&0&&&&\\0&0&1&&0&&0\\1&0&0&&&&\\\hline&&&0&1&0&\\&0&&0&0&1&0\\&&&1&0&0&\\\hline&0&&&0&&1\end{array}\right)\begin{pmatrix}\Delta d_1\\ \Delta d_2\\ \Delta d_3\\ \delta\alpha_{12}\\ \delta\alpha_{23}\\ \delta\alpha_{31}\\ \pi\end{pmatrix}$$

$\sigma_h$ 的变换矩阵如下所示：

$$\sigma_h:\begin{pmatrix}\Delta d_1'\\ \Delta d_2'\\ \Delta d_3'\\ \delta\alpha_{12}'\\ \delta\alpha_{23}'\\ \delta\alpha_{31}'\\ \pi'\end{pmatrix}=\left(\begin{array}{ccc|ccc|c}1&0&0&&&&\\0&1&0&&0&&0\\0&0&1&&&&\\\hline&&&1&0&0&\\&0&&0&1&0&0\\&&&0&0&1&\\\hline&0&&&0&&-1\end{array}\right)\begin{pmatrix}\Delta d_1\\ \Delta d_2\\ \Delta d_3\\ \delta\alpha_{12}\\ \delta\alpha_{23}\\ \delta\alpha_{31}\\ \pi\end{pmatrix}$$

所有操作的变换矩阵都有对角方块因子的形式。由 $BF_3$ 分子的内坐标所生成的表示，仅取每个类中的一个操作列在表 7.5 上。

因此，基（$\Delta d_1$、$\Delta d_2$、$\Delta d_3$、$\delta\alpha_{12}$、$\delta\alpha_{23}$、$\delta\alpha_{31}$、$\pi$）的生成表示为 $2A_1'+2E'+A_2''$。

我们已经知道，对于同一分子来说坐标（$x$, $y$, $z$）的生成表示是 $A_1'+2E'+A_2''$（参看 7.3 式）。内位移坐标表示中多出一个 $A_1'$，

表 7.5

| | | | $E$ | $C_3^1$ | $C_2$ | $\sigma_h$ | $S_3^1$ | $\sigma_v$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | 3 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 | $A_1'+E'$ |
| $\delta\alpha_{12}$ | $\delta\alpha_{23}$ | $\delta\alpha_{31}$ | 3 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 | $A_1'+E'$ |
| | $\pi$ | | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | 1 | $A_2''$ |

这就必须加以解释。

内坐标的基由七个元素组成，即三个距离、三个角以及一个偏离平面变形。而此分子只有六种简正振动方式。三个角中只有两个角是独立的，三个角不能在一个闭合操作中同时增加。基($\delta\alpha_{12}$、$\delta\alpha_{23}$、$\delta\alpha_{31}$)的生成表示为 $A_1'+E'$。若三个角全部同时以相同的量增加，这种运动将有 $A_1'$ 的对称类型。因此，这种运动显然是不可能的。在以角为基的 $A_1'$ 表示作为多余而必须被丢弃掉。当多余的坐标表示被除去后，坐标($x$, $y$, $z$)和内位移坐标两者就生成相同的表示：$A_1'+2E'+A_2''$。

# 第八章　对称坐标和选择定则

## 8.1　对称坐标

要建立力常数和振动频率之间的关系，即使是对于简单的分子来说也是很麻烦的，除非是最恰当地利用该分子的对称性。例如苯分子的振动问题包括30个坐标，其解需要30×30的行列式。另一方面，假若我们利用苯分子的对称性，那么行列式因子就可分解成一些较小的行列式。利用对称性来建立一个分子的动能和势能的表达式时，要消掉表达式中的一些交叉项(Cross term)。当这种表式是用对称坐标来描写时，这样做是可能的。对称坐标是笛卡尔坐标或者是内位移坐标的正交归一的线性组合。这种组合是以它们构成了该分子点群的不可约表示基的形式来表现。

假若内坐标 $\Delta d_1$ 表为对称坐标 $s_j$ 之和，而每一个对称坐标是该群不可约表示 $\Gamma_j$ 的一个基，这样

$$\Delta d_1=\sum_j s_j \tag{8.1}$$

若该群只含有一维表示，那么该表示本身就是它的特征标。对称操作 $R$ 对 $\Delta d_1$ 的效应为：

$$R\,\Delta d_1=\sum_j R\,s_j \tag{8.2}$$

由于 $s_j$ 是一个非简并的不可约表示 $\Gamma_j$ 的基，因此

$$R\,s_j=\chi_j(R)s_j \tag{8.3}$$

所以

$$R\,\Delta d_1=\sum_j \chi_j(R)s_j \tag{8.4}$$

及

$$\chi_i(R)\,R\,\Delta d_1=\sum_j \chi_i(R)\,\chi_j(R)\,s_j \tag{8.5}$$

对群的全部对称操作进行加和,我们就可得到:

$$\sum_R \chi_i(R)\,R\,\Delta d_1=\sum_j\sum_R \chi_i(R)\,\chi_j(R)\,s_j=\sum_j h\,\delta_{ij}\,s_j=h\,s_j \tag{8.6}$$

所以

$$s_j=(1/h)\sum_R \chi_i(R)\,R\,\Delta d_1 \tag{8.7}$$

由于 $R$ 作用在 $\Delta d_1$ 上产生了 $\Delta d_j$, 于是 $R\,\Delta d_1$ 项等于坐标 $\Delta d_j$。因此,方程(8.7)提供了一个将对称坐标 $s_j$ 表示成内坐标的一种线性组合的途径,即表示为:

$$s_j=\sum_j U_{ij}\,\Delta d_j \tag{8.8}$$

元素 $U_{ij}$ 是用 $\Delta d_j$ 代替(8.7)式中的$R\,\Delta d_1$时得出的,这样我们就得到:

$$S=U\,\Delta d \tag{8.9}$$

这里的 $U$ 是一个方阵。可以证明:$U$ 的行和列都是能归一化的,所以 $U$ 是正交的。

## 8.2 投影算符

在这一节中我们试图说明并举例阐明用构成投影算符来形成对称坐标的一般方法。

假若我们有一组正交归一的 $l_i$ 函数 $f_1^i$、$f_2^i$、…、$f_l^i$,它形成了一个 $l_i$ 维、$h$ 阶群的第 $i$ 个不可约表示的一组基。对于此群中的每一个算符来说,我们可定义:

$$R\,f_t^i=\sum_s f_s^i[D_i(R)]_{s,t} \tag{8.10}$$

这里的$[D_i(R)]_{s,t}$是相应于第 $i$ 个不可约表示中操作$R$矩阵的第 $s$ 行和 $t$ 列上的元素。方程(8.10)两边分别乘上 $\sum_R [D_j(R)]^*_{s',t'}$,就得到:

$$\sum_R [D_j(R)]^*_{s't'} R f^i_t = \sum_R \sum_s f^i_s [D_i(R)]_{s,t} [D_j(R)]^*_{s't'}$$

$$= \sum_R [D_i(R)]_{s,t} [D_j(R)]^*_{s't'} \sum_s f^i_s \quad (8.11)$$

这样我们就有一系列的 $l_i$ 函数，其系数是相应于第 $i$ 个不可约表示中算符 $R$ 的矩阵元之积。由正交归一定理：

$$\sum_R [D_i(R)]_{s,t} [D_j(R)]^*_{s't'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{ss'} \delta_{tt'} \quad (8.12)$$

将(8.12)式代到(8.11)式的右边，就可得到：

$$\sum_R [D_j(R)]^*_{s't'} R f^i_t = \frac{h}{(l_i l_j)^{1/2}} \delta_{ij} \delta_{ss'} \delta_{tt'} \sum_s f^i_s$$

当 $s_i = s_j$ 时，上式就可简化成

$$\sum_R [D_j(R)]^*_{s't'} R f^i_t = (h/l_j) f^i_{s'} \delta_{ij} \delta_{tt'} \quad (8.13)$$

我们现在引入一个新符号

$$(p_j)_{s't'} = (l_j/h) \sum_R [D_j(R)]^*_{s't'} R \quad (8.14)$$

并把(8.13)式写为

$$(p_j)_{s't'} f^i_t = f^i_{s'} \delta_{ij} \delta_{tt'} \quad (8.15)$$

算符 $(p_j)_{s't'}$ 称为投影算符。它可以作用于任意函数 $f^i_t$ 上，而且只有当此函数不包含 $f^j_{t'}$ 项(即 $t=t'$)时，投影算符的结果才不为零。若 $f^j_{t'}$ 是任意函数的分量，$f^j_{s'}$ 就应是它的"投影"，而其余的项将被废除。因此我们有

$$(p_j)_{s't'} f^j_{t'} = f^j_{s'} \quad (8.16)$$

而当 $s' = t'$ 时，则

$$(p_j)_{t't'} f^i_t = f^j_{t'} \quad (8.17)$$

方程(8.17)意味着算符 $(p_j)_{t't'}$ 把 $f^j_{t'}$ 从一任意函数 $f^i_t$ 中投影出来。

因此，利用基于 $l_j$ 个对角矩阵元的投影算符 $p_j$，我们就可生成第 $i$ 个不可约表示的基函数。

当 $s'=t'$ 时，从(8.14)式我们有

$$(p_j)_{t't'}=(l_j/h)\sum_R [D_j(R)]^*_{t't'}\,R \qquad (8.18)$$

如若我们将上式的每一边都对全部 $t'$ 值进行加和，就可得到

$$(p_j)=\sum_{t'}(p_j)_{t't'}=(l_j/h)\sum_{t'}\sum_R [D_j(R)]^*_{t't'}\,R$$

$$=(l_j/h)\sum_R\Big(\sum_{t'}[D_j(R)]^*_{t't'}\Big)R=(l_j/h)\sum_R \chi_j(R)\cdot R \qquad (8.19)$$

(8.19)式中删去 $(l_j/h)$ 项，可使投影算符更为简化，因为此因子的绝对值可用归一化方法来估算。如果只是为了定性的目的，则此归一化常数也可删去。这样

$$(p_j)=\sum_R \chi_j(R)R \qquad (8.20)$$

## 8.3 应用

将投影算符应用到生成坐标中去能产生出对称坐标。

（i）$BF_3$ 分子（$D_{3h}$: $E$、$2C_3$、$3C_2$、$\sigma_h$、$2S_3$、$3\sigma_v$）

体系的内位移坐标为伸缩坐标 $\Delta d_1$、$\Delta d_2$、$\Delta d_3$ 和弯曲坐标 $\delta\alpha_{12}$、$\delta\alpha_{23}$、$\delta\alpha_{31}$，而这两组坐标都生成相同的表示：$A_1'+E'$（见表7.5）。由于这些坐标只生成两类表示，投影算符可单独应用到这些表示上。而应用到其他表示上只能得到零的结果。其计算列表如下：

表 8.1

| $D_{3h}$ | $E$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ | $C_2^1$ | $C_2^2$ | $C_2^3$ | $\sigma_h$ | $S_3^1$ | $S_3^2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ | $\sigma_v''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R\,\Delta d_1$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_2$ |
| $\chi_{A_1'}(R)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\chi_{E'}(R)$ | 2 | −1 | −1 | 0 | 0 | 0 | 2 | −1 | −1 | 0 | 0 | 0 |

$$\sum_R \chi_{A_1'}(R)R\,\Delta d_1=\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3+\Delta d_1+\Delta d_3+\Delta d_2$$

$$+\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3+\Delta d_1+\Delta d_3+\Delta d_2$$
$$=4(\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3);$$
$$\sum_R \chi_{E'}(R)R\,\Delta d_1=2\,\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3+2\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3$$
$$=2(2\,\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3)\text{。}$$

删去数字系数并将内坐标归一化，我们就可得到相应于投影算符的对称坐标：

$$(p_{A_1'})=s_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3) \qquad (8.21)$$

$$(p_{E'})=s_2=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\,\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3) \qquad (8.22)$$

对于非简并的表示类来说，可明显地看出，操作 $E$、$C_3^1$ 及 $C_3^2$ 都能产生全部坐标 $\Delta d_1$、$\Delta d_2$ 和 $\Delta d_3$；而不论是选择 $\Delta d_2$ 还是选择 $\Delta d_3$ 作生成坐标，都可得到相同的结果。

当采用的坐标属于 $E'$ 类时，就必须考虑表示的简并度。简并表示的基应该是一对坐标的线性组合。我们可用 $\Delta d_2$ 或 $\Delta d_3$ 作为 $E'$ 的生成坐标来建立对称坐标如下表所示：

表 8.2

| $D_{3h}$ | $E$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ | $C_2^1$ | $C_2^2$ | $C_2^3$ | $\sigma_h$ | $S_3^1$ | $S_3^2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_{v'}$ | $\sigma_{v''}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R\,\Delta d_2$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_3$ |
| $\chi_{E'}(R)$ | 2 | −1 | −1 | 0 | 0 | 0 | 2 | −1 | −1 | 0 | 0 | 0 |

$$\sum_R \chi_{E'}(R)R\,\Delta d_2=2\,\Delta d_2-\Delta d_3-\Delta d_1+2\,\Delta d_2-\Delta d_3-\Delta d_1$$
$$=2(-\Delta d_1+2\,\Delta d_2-\Delta d_3)=s_{3a}$$

同样，若取 $\Delta d_3$ 作为生成坐标，我们得到

$$\sum_R \chi_{E'}(R)R\,\Delta d_3=2(-\Delta d_1-\Delta d_2+2\,\Delta d_3)=s_{3b}$$

$s_{3a}+s_{3b}$ 的线性组合等于 $-s_2$，这是没有任意义的，但 $s_{3a}-s_{3b}$ 组合经归一化后为：

$$(p_{E'})=s_3=1/\sqrt{2}\,(\Delta d_2-\Delta d_3) \qquad (8.23)$$

弯曲坐标 $\delta\alpha_{23}$ 按照与 $\Delta d_1$ 相同的方法变换。其对称坐标为：

$$
\begin{aligned}
(p_{A_1'}) &= s_4 = 1/\sqrt{3}\,(\delta\alpha_{12}+\delta\alpha_{23}+\delta\alpha_{31}) \\
(p_{E'}) &= s_5 = 1/\sqrt{6}\,(2\,\delta\alpha_{12}-\delta\alpha_{23}-\delta\alpha_{31}) \qquad (8.24) \\
(p_{E'}) &= s_6 = 1/\sqrt{2}\,(\delta\alpha_{23}-\delta\alpha_{31})
\end{aligned}
$$

偏离平面坐标 $\pi$ 已经是一个对称坐标。完全的 $U$ 矩阵表示在下页上。

(ii) 三角锥形的 $XY_3$ 分子 ($C_{3v}$: $E$、$2C_3$、$3\sigma_v$)

其内位移坐标为三个键距：$\Delta d_1$、$\Delta d_2$、$\Delta d_3$ 和三个键间角的变化：$\delta\theta_{12}$、$\delta\theta_{23}$、$\delta\theta_{31}$。这组坐标中的每一个坐标生成表示为 $A_1+E$。由三角锥形分子所产生的对称坐标能更好地理解简并型表示。如图 8.1 所示。

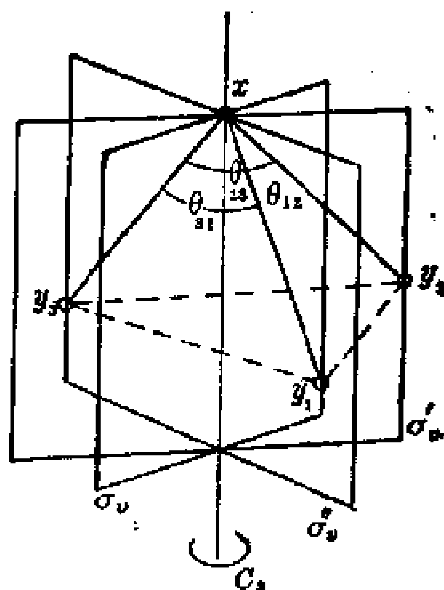


图 8.1

$$
\begin{pmatrix} s_1\\ s_2\\ s_3\\ s_4\\ s_5\\ s_6\\ s_7 \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0\\
\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0\\
0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} \Delta d_1\\ \Delta d_2\\ \Delta d_3\\ \delta\alpha_{23}\\ \delta\alpha_{31}\\ \delta\alpha_{12}\\ \pi \end{pmatrix}
$$

为了建立对称坐标分步计算如下：在表 8.3 上。

表 8.3

| $C_{3v}$ | $E$ | $C_3$ | $C_3^2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ | $\sigma_v''$ | 归一化坐标 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R\,\Delta d_1$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | |
| $\chi_{A_1}(R)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $\sum_R \chi_{A_1}(R)R\,\Delta d_1 =$ | $\Delta d_1+$ | $\Delta d_2+$ | $\Delta d_3+$ | $\Delta d_1+$ | $\Delta d_2+$ | $\Delta d_3$ | $s_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3)$ |
| $\chi_E(R)$ | 2 | $-1$ | $-1$ | 0 | 0 | 0 | |
| $\sum_R \chi_E(R)R\,\Delta d_1 =$ | $2\Delta d_1-$ | $\Delta d_2-$ | $\Delta d_3+$ | $0+$ | $0+$ | 0 | $s_2=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3)$ |
| $R\,\Delta d_2$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_1$ | $s_{3a}$ \| $s_{3a}+s_{3b}=-s_2$ |
| $\sum_R \chi_E(R)R\,\Delta d_2 =$ | $2\Delta d_2-$ | $\Delta d_3-$ | $\Delta d_1+$ | $0+$ | $0+$ | 0 | $s_{3b}$ \| $s_{3a}-s_{3b}=s_3$ |
| $R\,\Delta d_3$ | $\Delta d_3$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | |
| $\sum_R \chi_E(R)R\,\Delta d_3 =$ | $2\Delta d_3-$ | $\Delta d_1-$ | $\Delta d_2+$ | $0+$ | $0+$ | 0 | $s_3=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_2-\Delta d_3)$ |
| $R\,\delta\theta_{12}$ | $\delta\theta_{12}$ | $\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{31}$ | $\delta\theta_{12}$ | $\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{31}$ | |
| $\sum_R \chi_{A_1}(R)R\delta\,\theta_{12} =$ | $\delta\theta_{12}+$ | $\delta\theta_{23}+$ | $\delta\theta_{31}+$ | $\delta\theta_{12}+$ | $\delta\theta_{23}+$ | $\delta\theta_{31}$ | $s_4=\frac{1}{\sqrt{3}}(\delta\theta_{12}+\delta\theta_{23}+\delta\theta_{31})$ |
| $\sum_R \chi_E(R)R\,\delta\theta_{12} =$ | $2\delta\theta_{12}-$ | $\delta\theta_{23}-$ | $\delta\theta_{31}+$ | $0+$ | $0+$ | 0 | $s_5=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\delta\theta_{12}-\delta\theta_{23}-\delta\theta_{31})$ |
| $R\,\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{31}$ | $\delta\theta_{12}$ | $\delta\theta_{31}$ | $\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{12}$ | $s_{6a}$ \| $s_{6a}+s_{6b}=-s_5$ |
| $\sum_R \chi_E(R)R\,\delta\theta_{23} =$ | $2\delta\theta_{23}-$ | $\delta\theta_{31}-$ | $\delta\theta_{12}+$ | $0+$ | $0+$ | 0 | $s_{6b}$ \| $s_{6a}-s_{6b}=s_6$ |
| $R\,\delta\theta_{31}$ | $\delta\theta_{31}$ | $\delta\theta_{12}$ | $\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{23}$ | $\delta\theta_{12}$ | $\delta\theta_{31}$ | |
| $\sum_R \chi_E(R)R\delta\,\theta_{31} =$ | $2\delta\theta_{31}-$ | $\delta\theta_{12}-$ | $\delta\theta_{23}+$ | $0+$ | $0+$ | 0 | $s_6=\frac{1}{\sqrt{2}}(\delta\theta_{23}-\delta\theta_{31})$ |

联合对称坐标所属表示的对应类型如下：

$$
\begin{array}{ll}
A_1: & s_1=(1/\sqrt{3})(\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3) \\
 & s_4=(1/\sqrt{3})(\delta\theta_{12}+\delta\theta_{23}+\delta\theta_{31}) \\
\hline
 & s_2=(1/\sqrt{6})(2\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3) \\
E: & s_3=(1/\sqrt{2})(\Delta d_2-\Delta d_3) \\
 & s_5=(1/\sqrt{6})(2\,\delta\theta_{12}-\delta\theta_{23}-\delta\theta_{31}) \\
 & s_6=(1/\sqrt{2})(\delta\theta_{23}-\delta\theta_{31})
\end{array}
\tag{8.25}
$$

## 8.4 选择定则

分子光谱线的强度是由分子在两个能态间跃迁的几率所决定。很容易证明，从一个较高态"$i$"自发迅速跃迁到一个较低态"$j$"的几率 $A_{ij}$ 与发射出光子的频率 $\nu_{ij}$ 有关（证明可见：«Molecular Vibrations», Wilson, Decius and Cross. pp. 38, McGraw-Hill Book Co. New York）。

$$A_{ij}=\frac{(64\pi^4)\nu_{ij}^3}{3hc^3}\ |(M)_{ij}|^2$$

这里的 $$|(M)_{ij}|^2=|(M_x)_{ij}|^2+|(M_y)_{ij}|^2+|(M_z)_{ij}|^2$$

吸收系数等于诱导发射系数，即 $B_{ij}=B_{ji}=(8\pi^3/3h^2)\,|(M)_{ij}|^2$。而

$$(M)_{ij}=\int\psi_i^*\,M\,\psi_j\,d\tau \tag{8.26}$$

这里的 $M_x$ 为分子电矩的 $x$ 分量；$\psi$ 为由下标所指状态的波函数。

对于一个给定 $i\to j$ 的跃迁来说，若 $(M_x)_{ij}$、$(M_y)_{ij}$ 及 $(M_z)_{ij}$ 都等于零，则这样的跃迁无论是在发射还是在吸收光谱中都不会产生谱线。说明跃迁为允许或是禁阻的定则，称为选择定则。

假若所研究的是红外光谱，就必须考虑偶极的变化。分子的偶极矩 $\mu$ 等于 $\sum_k e_k r_k$。这里的 $e_k$ 为 $k$ 点的电荷*，而 $r_k$ 为从固定在分子上的某一适当坐标系出发至 $k$ 点的矢量距。红外跃迁的强度

* 原书误为在质量点 $k$ 上，已改正——译者注。

正比于

$$\sum_q (\mu_q)_{ij} = \sum_q \left| \int \psi_i^* \mu_q \psi_j d\tau \right|^2 \tag{8.27}$$

喇曼(Raman)跃迁的强度正比于极化率 $\alpha$ 矩阵元的平方，即

$$\left| \int \psi_i^* (\alpha_{pq}) \psi_j d\tau \right|^2 \tag{8.28}$$

这里的 $\alpha_{pq}$ 为对称的极化率张量。

根据以上的论述，我们可以归纳出在红外和喇曼发射光谱中关于基谐波活性的定则如下。

（i）红外吸收

若分子的简正方式与各笛卡尔坐标中的任何一个有相同的表示，则在吸收时其基谐方式将为红外活性。

（ii）喇曼光谱中的发射

若分子所包含的简正方式与该分子极化率张量的一个或几个分量具有相同的表示，则其基谐波跃迁是喇曼活性的。

对于红外跃迁来说，乘积 $\psi_i^*\mu_q\psi_j$ 要求完全对称，并且根据前面所述的法则(i)，两个能态的波函数要求属于该群的表示。因此，偶极矩 $\mu_q$ 的分量也应属于该群的表示并与该群的表示一样变换。在这里，我们可以用相应表示的一组特征标来代替 $\psi_i \mu_q \psi_j$，从而得到积 $\chi_i \chi_\mu \chi_j$，这里的"$\chi$"为相应的特征标。

若$(\chi_i \chi_\mu \chi_j) = \chi_1$，即等于总对称表示的特征标，则(8.26)式的积分为非零，因而态"$i$"和"$j$"之间的跃迁是允许的。反之，若其积得不到总对称表示的特征标，则(8.26)式的积分为零，因而至少对于 $\mu_q$ 的一个分量来说其相应的跃迁是禁阻的。这是绝对必要的，即对 $\mu_q$ 的所有分量来说，将力求使并且也能够使(8.26)式积分对某些分量为零，而对另一些分量为非零。

若对称操作的效应是使体系的构型改变符号，则乘积 $\psi_i \psi_j$ 也改变符号。若将积分$\int \psi_i^* \mu_q \psi_j d\tau$ 作为一个整体在该对称操作作用下必须保持不变，那么 $\mu_q$ 就必将改变符号。因此我们可以概括

地说：在群的每一个对称操作$R$作用下，若$\mu_q$与该体系的简正坐标有相同的特征标，则积分必有非零值。

就对发射或者吸收光谱来说，分子的两个状态之间那些简正坐标是允许跃迁的呢？

回答这个问题在于在各个对称操作作用下，能否找到如同一组特定简正坐标一样变换的$\mu$的适当线性组合。这个问题也与根据一个参考点群来找出多重分量$\mu_x$、$\mu_y$、$\mu_z$使之成为不可约集的方法一样。

若$Q_i$为简正坐标，而$x$、$y$、$z$为笛卡尔坐标，则：

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ Q_{3N} \end{pmatrix} = (T) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ \vdots \\ x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix}$$

这里的$(T)$是一个$3N\times 3N$的变换矩阵。由此可容易地从$3N$个笛卡尔坐标所定义的可约表示（见第七章）中计算出一个操作的特征标。假如该对称操作是把原子从位置$p$变到位置$q$，那么

$$x'_q = Rx_q = ax_p + by_p + cz_p$$

由于该原子改变了位置，所以此操作对特征标的贡献为零。同样地由$y_q$和$z_q$所产生的特征标也为零。假若在操作$R$作用下，第$q$个原子的位置不变，那么我们就有

$$Rx_q = x_q\cos\phi - y_q\sin\phi + z_q\cdot 0$$

$$Ry_q = x_q\sin\phi + y_q\cos\phi + z_q\cdot 0$$

$$Rz_q = x_q\cdot 0 + y_q\cdot 0 + z_q\cdot(\pm)1$$

从上面我们可看到，对于纯转动的特征标为$1+2\cos\phi$，而非真转动的特征标为$-1+2\cos\phi$。所以，对于由笛卡尔坐标所定义的不可约表示来说，操作$R$的特征标为$U_R(\pm 1+2\cos\phi)$，这里的$U_R$是

在该操作中不变原子的数目。

我们可用下面的关系式(方程 6.13)来求出 $n_i$ 值(即在该可约表示中所包含的不可约表示出现的次数):

$$n_i=(1/h)\sum_R g_i\chi_\mu(R)\chi_i(R)$$

这里的 $h$ 是点群的阶;而复合特征标为:

$$\chi_\mu=U_R(\pm1+2\cos\phi)$$

$\chi_i$ 为群的第 $i$ 个不可约表示中操作 $R$ 的特征标。

作为一个整体,此 $n_i$ 应包括有关平动、转动和振动的简正方式。容易证明:对应于平动为 $(\pm1+2\cos\phi)$,而对应于由转动产生的真转动为 $(1+2\cos\phi)$,而非真转动为 $(1-2\cos\phi)$。这样我们就可写成:

$${}_{vtr}\chi_\mu(R)=U_R(\pm1+2\cos\phi);\qquad {}_t\chi_\mu(R)=\pm1+2\cos\phi$$

及 $${}_r\chi_\mu(R)=1\pm2\cos\phi$$

因此 $${}_v\chi_\mu(R)={}_{vtr}\chi_\mu(R)-{}_t\chi_\mu(R)-{}_r\chi_\mu(R)$$

这样,对于真转动来说:

$$\begin{aligned}{}_v\chi_\mu&=U_R(1+2\cos\phi)-(1+2\cos\phi)-(1+2\cos\phi)\\&=(U_R-2)(1+2\cos\phi)\end{aligned}\tag{8.29}$$

而对于非真转动来说:

$$\begin{aligned}{}_v\chi_\mu(R)&=U_R(-1+2\cos\phi)-(-1+2\cos\phi)-(1-2\cos\phi)\\&=U_R(-1+2\cos\phi)\end{aligned}\tag{8.30}$$

因此

$$n_i=(1/h)\sum_R g_i(U_R-2)(1+2\cos\phi)\chi_i(R)\tag{8.31}$$

(用于真转动)

及

$$n_i=(1/h)\sum_R g_iU_R(-1+2\cos\phi)\chi_i(R)\tag{8.32}$$

(用于非真转动)

因此基谐方式数是由约化公式得出的:

$$n_i=(1/h)\sum_R g_iH(R)\chi_i(R)\tag{8.33}$$

这里的

$$H(R)=(U_R-2)(1+2\cos\phi)\text{，用于真转动}$$

$$H(R)=U_R(-1+2\cos\phi)\text{，用于非真转动}$$

为了得出频率为 $\nu_p\pm\nu_q$ 组合型的选择定则，就需要构成具有波函数为 $\psi_p$ 和 $\psi_q$ 的振动类型的特征标直积。某些组合型的约化公式为：

$$n_i=(1/h)\sum_R g_i\chi_p(R)\chi_q(R)\chi_i(R) \tag{8.34}$$

由分子从振动态 $\psi_i$ 到 $\psi_j$ 的跃迁所引起的喇曼散射谱线的出现与否，是取决于积分 $\int\psi_i\alpha\psi_j d\tau$ 是否为零，式中的 $\alpha$ 是与分子极化率有关的对称张量的分量 $\alpha_{xx}$、$\alpha_{yy}$、$\alpha_{zz}$、$\alpha_{xy}$、$\alpha_{xz}$ 及 $\alpha_{yz}$ 的线性组合。现在的问题是，把寻找什么样的简正方式可以产生喇曼谱线的问题，简化为寻找在对称操作作用下极化率变换的各分量的适当线性组合问题。这里特别要考虑到简正坐标的作用。这就需要在由极化率的六个张量分量构成的基所确定的表示中，求出操作 $R$ 的特征标值。

假若电矢量为 $E$，而变换矩阵为 $T$；那末偶极矩 $\mu=\alpha E$，而该变换等价于 $\mu'=T\mu$ 及 $E'=FE$。

$$\mu'=T\mu=F\alpha E=\alpha' E'=\alpha' RE \tag{8.35}$$

因此 $\mu=R^{-1}\alpha' RE$，同样地 $\alpha=R^{-1}\alpha' R$ 及 $\alpha'=R\alpha R^{-1}$。

由于 $\alpha$ 的特征标是不变的，所以 $\sum_i\alpha_{ii}=\sum_k\alpha_{kk}$

对于包括绕 $z$ 轴转动的一个给定的操作 $R$ 来说，极化率分量的变换特征标为：

$$\begin{aligned}\chi_\alpha(R)&=T_{xx}^2+T_{yy}^2+T_{zz}^2+(T_{xx}T_{yy}+T_{xy}T_{yx})\\&\quad+(T_{xx}T_{zz}+T_{xz}T_{zx})+(T_{yy}T_{zz}+T_{yz}T_{zy})\\&=\cos^2\phi+\cos^2\phi+1+(\cos^2\phi-\sin^2\phi)\pm\cos\phi\pm\cos\phi\\&=2\cos\phi(\pm1+2\cos\phi)\\&=2\pm2\cos\phi+2\cos2\phi\end{aligned} \tag{8.36}$$

因此在喇曼光谱中的基谐数为

$$n_i=(1/h)\sum_R g_i(2\pm2\cos\phi+2\cos2\phi)\chi_i(R) \tag{8.37}$$

# 第九章　振动频率和力常数

## 9.1　久期方程

计算一个分子振动频率的直接方法是用它的坐标写出该分子的势能和动能，并按一般教科书中所描述的根据质点动力学的常规方法来得出该分子的简正方式。(参看：Wittaker and Watson, "Analytical Dynamics of Particles." 1952，第七章。)即使是对于简单的分子来说，这种方法也是很麻烦的。

威耳逊(Wilson)的群论方法，更合适的称之为 **FG** 矩阵法，此法可简化计算步骤，并且能更好地领会和加深对比如键长和键间角这些结构参数的理解。**F** 矩阵与分子的势能相关，而 **G** 矩阵是与分子的动能相关。

如果原子的振动为谐振动，那末分子的势能 $V$ 可写成：

$$2V = \sum_{i,k} f_{ik}\, \Delta d_i\, \Delta d_k \qquad (9.1)$$

这里的 $\Delta d_i$ 和 $\Delta d_k$ 为内坐标的改变；$f_{ik}$ 为力常数。例如 $f_{ii}(\Delta d_i)^2$ 项就表示一个键伸缩或者一个键角弯曲的势能。

也可以用如下的对称坐标来表示势能：

$$2V = \sum_{j,l} F_{jl}\, s_j\, s_l \qquad (9.2)$$

这里的 $F_{jl}$ 还是力常数，然而它是与用对称坐标 $s_j$ 和 $s_l$ 来描写的振动相对应。

力常数 $f_{ik}$ 用来阐明力场和分子的物理构型是有意义的。若用 $f_{ik}$ 来表示 $F_{jl}$，由于它能按对称性因子分解，而使求解久期方程变得容易的多。(9.1)和(9.2)两个势能方程可用矩阵符号来表示。这样

$$2V = \boldsymbol{d}'\boldsymbol{f}\boldsymbol{d} = \boldsymbol{s}'\boldsymbol{F}\boldsymbol{s} \tag{9.3}$$

$\Delta d_i$ 是列矩阵 $\boldsymbol{d}$ 的元素；$s_i$ 是列矩阵 $\boldsymbol{s}$ 的元素；而 $\boldsymbol{d}'$ 和 $\boldsymbol{s}'$ 是相应的行矩阵。由于 $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{d}$ 及 $\boldsymbol{d} = \boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{s}$，因此

$$\boldsymbol{s}'\boldsymbol{F}\boldsymbol{s} = \boldsymbol{d}'\boldsymbol{f}\boldsymbol{d} = \boldsymbol{s}'(\boldsymbol{U}\boldsymbol{f}\boldsymbol{U}')\boldsymbol{s}。$$

因此我们得到：

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{f}\boldsymbol{U}'^{*} \tag{9.4}$$

$\boldsymbol{F}$ 是一个 $3N-6$ 阶的对称方阵。

$\boldsymbol{G}$ 矩阵可用与 $\boldsymbol{F}$ 矩阵类似的步骤来建造，从而我们得到

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{s}\boldsymbol{U}' \tag{9.5}$$

这里的 $\boldsymbol{G}$ 是动能的逆矩阵。

对于分子谱振动的久期方程，可利用矩阵 $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 建立起来（详尽的细节可参看 "Molecular Vibrations" by Wilson, Decius and Cross, 1955, McGraw-Hill Book Co. Inc.）。久期方程的形式为：

$$|\boldsymbol{G}\boldsymbol{F} - \boldsymbol{E}\lambda| = 0 \tag{9.6}$$

这里的 $\boldsymbol{E}$ 是单位矩阵，而

$$\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2 \tag{9.7}$$

这里的 $\nu_k$ 是第 $k$ 个简正方式的振动频率。

由它们组合构成 $\boldsymbol{F}$ 矩阵元的力常数 $f$，其值是很关键的。这些值的适当组合可描绘出该分子中的力场。从理论上说，可用久期方程(9.6)从振动频率将这些常数计算出来。对于较为简单的分子来说，这样的计算是实际上可行的。对复杂分子来说，在这个意义上说步骤正好相反，则先假定这些力常数和建立 $\boldsymbol{F}$、$\boldsymbol{G}$ 矩阵，然而从久期方程来计算出振动频率。可以采用一组不是唯一的力常数，但 $\boldsymbol{F}$ 矩阵元必须是唯一的。这可用下面的方法来证明。

* 原书中所有 $U'$ 与 $U$ 的位置均印错，已改正——译者注。

若 $\boldsymbol{S}$ 是内坐标一个完整集合的列矩阵，则它与相应的简正坐标 $Q$ 间可通过下列的变换来关联：

$$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{L}Q$$

这里的变换矩阵 $\boldsymbol{L}$ 为：

$$\boldsymbol{L}\boldsymbol{F}'\boldsymbol{L}=\boldsymbol{\Lambda} \quad \text{及} \quad \boldsymbol{L}'\boldsymbol{L}=\boldsymbol{G}$$

$\boldsymbol{L}$ 矩阵元可用下面一组齐次线性方程来定义：

$$|\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}-\lambda_k\boldsymbol{E}|\boldsymbol{L}_k=0 \tag{9.8}$$

由于它们正好是分子结构参数的函数，因此 $\boldsymbol{G}$ 矩阵元是唯一的。假若 $\boldsymbol{G}$ 是唯一的，$\boldsymbol{L}$ 总是唯一的，因此 $\boldsymbol{F}$ 必须是唯一的。

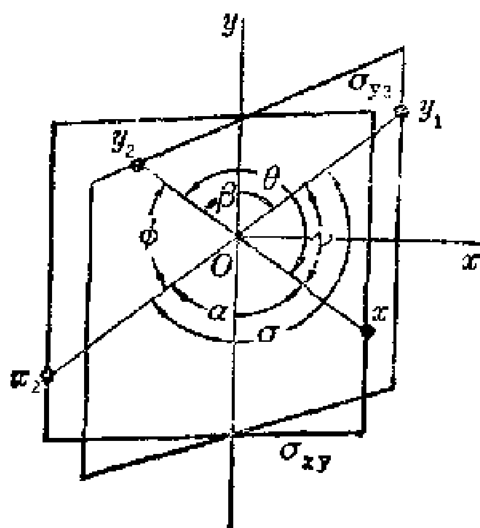



图 9.1

## 9.2 举例说明

用于计算 $CX_2Y_2$ 分子(图 9.1)力常数的 $\boldsymbol{FG}$ 矩阵法的细节演算如下：

$CX_2Y_2$ 分子的基频数目，如果没有属于不同的不可约表示，则可用(8.33)式来给出，而 $H(R)$ 值已在特征标表 9.1 中计算出来。这样我们就得出

$$\Gamma_v=4A_1+A_2+2B_1+2B_2$$

表 9.1　$C_{2v}$的特征标表和$\chi_u(R)$及$\chi_\alpha(R)$值

| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $z$ | $x^2, y^2, z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ | $xy$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $x, R_y$ | $xz$ |
| $B_2$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $y, R_x$ | $yz$ |
| $\phi$ | 0 | 180 | 0 | 0 | | |
| $2\cos\phi$ | 2 | −2 | 2 | 2 | | |
| $\pm1+2\cos\phi$ | 3 | −1 | 1 | 1 | $\chi_u(R)$ | |
| $2\phi$ | 0 | 360 | 0 | 0 | | |
| $2\cos2\phi$ | 2 | 2 | 2 | 2 | | |
| $2\pm2\cos\phi+2\cos2\phi$ | 6 | 2 | 2 | 2 | $\chi_\alpha(R)$ | |
| $U_R$ | 5 | 1 | 3 | 3 | | |
| $H(R)$ | 9 | 1 | 3 | 3 | | |

属于各个不同的不可约表示的红外和喇曼光谱中的允许跃迁可从约化公式(8.31)、(8.32)及(8.36)得到。红外光谱的允许跃迁属于$A_1+A_2+E$，而喇曼光谱的允许跃迁属于$3A_1+B_1+A_2+B_2$。

**对称坐标**

键距 C−X＝$x$，加上适当的下标。键间角表示如下：(见图 9.1)

$$\angle X_1CX_2=\alpha;\qquad \angle Y_1CY_2=\beta;\qquad \angle X_1CY_1=\gamma;$$

$$\angle X_1CY_2=\theta;\qquad \angle X_2CY_1=\sigma;\qquad \angle X_2CY_2=\phi。$$

采用投影算符，我们就可得出各对称坐标的形式为：

$$A_1:\begin{cases} s_1=(1/\sqrt{2})(\Delta x_1+\Delta x_2)\\ s_2=(1/\sqrt{2})(\Delta y_1+\Delta y_2)\\ s_3=(1/\sqrt{2})(\delta\alpha-\delta\beta)\\ s_4=(1/\sqrt{12})[(\delta\alpha+\delta\theta+\delta\sigma+\delta\phi-2(\delta\sigma-\delta\beta)] \end{cases}$$

$$A_2:\quad s_1=(1/2)[(\delta\sigma+\delta\phi)-(\delta\sigma+\delta\theta)]$$

$$B_1: \begin{cases} s_1 = (1/\sqrt{2})(\Delta x_1 - \Delta x_2) \\ s_2 = (1/2)[(\delta\gamma + \delta\sigma) - (\delta\phi + \delta\theta)] \end{cases}$$

$$B_2: \begin{cases} s_1 = (1/\sqrt{2})(\Delta y_1 - \Delta y_2) \\ s_2 = (1/2)[(\delta\gamma + \delta\theta) - (\delta\sigma + \delta\phi)] \end{cases}$$

属于不同表示的 $\boldsymbol{U}$ 矩阵能容易地写出。对于 $A_1$ 来说，只能有这样的矩阵，如在下一页上所示。

$$\boldsymbol{U}' = \boldsymbol{U}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -2/\sqrt{12} \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & -2/\sqrt{12} \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{12} \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{12} \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{12} \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{12} \end{pmatrix}$$

由于 $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{ufu}'$，所以对于所讨论例子中的 $\boldsymbol{f}$ 矩阵如表 9.2 上所示，是以势能函数的系数形式来表示的。

最后应该建立 $\boldsymbol{G}$ 矩阵。应用由迪锡斯(Decius)所采用的符号(Decius J. C., *J. Chem. Phys.*,1948, 16, 1025)，写出相应于 $\boldsymbol{F}$ 矩阵元的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵元。对于不同表示的 $\boldsymbol{G}$ 矩阵也采用方块对角线形式，如在方块形式中所指出的有如下关系：

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{U} g \boldsymbol{U}^{-1} = \begin{pmatrix} (\boldsymbol{G})_{4A_1} & & & \\ & (\boldsymbol{G})_{A_2} & & \\ & & (\boldsymbol{G})_{2B_1} & \\ & & & (\boldsymbol{G})_{2B_2} \end{pmatrix}$$

$$
U=\begin{pmatrix}
1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & -2/\sqrt{12} & -2/\sqrt{12} & 1/\sqrt{12} & 1/\sqrt{12} & 1/\sqrt{12} & 1/\sqrt{12}
\end{pmatrix}
$$

$$
(G)_{AA_1}=\begin{bmatrix}
\frac{2}{3}\mu_o+\mu_y-\frac{2}{3}\mu_o & -\frac{2\sqrt{3}}{3}\mu_o\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{y}\right) & \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{y}-\frac{1}{x}\right)\mu_o \\
 & \frac{2}{3}\mu_o+\mu_x \quad \frac{2\sqrt{3}}{3}\mu_c\left(\frac{1}{y}+\frac{1}{x}\right) & -\frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{y}-\frac{1}{x}\right)\mu_o \\
 & \frac{\mu_y}{y^2}+\frac{\mu_x}{x^2}+\frac{4}{3}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{y}\right)^2\mu_o & \frac{\sqrt{2}}{3}\left\{\frac{\mu_x}{x^2}-\frac{\mu_y}{y^2}+\frac{4}{3}\left(\frac{1}{y^2}-\frac{1}{x^2}\right)\frac{\mu_o}{3}\right\} \\
 & & \frac{3}{4}\left\{\frac{\mu_y}{y^2}+\frac{\mu_x}{x^2}+\frac{4}{3}\left(\frac{1}{y}-\frac{1}{x}\right)^2\frac{\mu_o}{3}\right\}
\end{bmatrix}
$$

上面的 $\mu$ 是由下标所指的该原子质量的倒数。

$\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 的矩阵一经算出，久期方程就可写出如下：

$$
A_1:\ |\boldsymbol{G}\quad \boldsymbol{F}|-\begin{vmatrix}\lambda & 0\\ 0 & \lambda\end{vmatrix}=0
$$

表 9.2

| | $\Delta x_1$ | $\Delta x_2$ | $\Delta y_1$ | $\Delta y_2$ | $\delta\alpha$ | $\delta\beta$ | $\delta\gamma$ | $\delta\theta$ | $\delta\sigma$ | $\delta\phi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta x_1$ | $f_x$ | $f_x^x$ | $f_x^y$ | $f_x^y$ | $f_x^\alpha$ | $f_x^\beta$ | $f_x^\gamma$ | $f_x^\theta$ | $f_x^\sigma$ | $f_x^\phi$ |
| $\Delta x_2$ | | $f_x$ | $f_x^y$ | $f_x^y$ | $f_x^\alpha$ | $f_x^\beta$ | $f_x^\gamma$ | $f_x^\theta$ | $f_x^\sigma$ | $f_x^\phi$ |
| $\Delta y_1$ | | | $f_y$ | $f_y^y$ | $f_y^\alpha$ | $f_y^\beta$ | $f_y^\gamma$ | $f_y^\theta$ | $f_y^\sigma$ | $f_y^\phi$ |
| $\Delta y_2$ | | | | $f_y$ | $f_y^\alpha$ | $f_y^\beta$ | $f_y^\gamma$ | $f_y^\theta$ | $f_y^\sigma$ | $f_y^\phi$ |
| $\delta\alpha$ | | | | | $f_\alpha$ | $f_\alpha^\beta$ | $f_\alpha^\gamma$ | $f_\alpha^\theta$ | $f_\alpha^\sigma$ | $f_\alpha^\phi$ |
| $\delta\beta$ | | | | | | $f_\beta$ | $f_\beta^\gamma$ | $f_\beta^\theta$ | $f_\beta^\sigma$ | $f_\beta^\phi$ |
| $\delta\gamma$ | | | | | | | $f_\gamma$ | $f_\gamma^\theta$ | $f_\gamma^\sigma$ | $f_\gamma^\phi$ |
| $\delta\theta$ | | | | | | | | $f_\theta$ | $f_\theta^\sigma$ | $f_\theta^\phi$ |
| $\delta\sigma$ | | | | | | | | | $f_\sigma$ | $f_\sigma^\phi$ |
| $\delta\phi$ | | | | | | | | | | $f^\phi$ |

由于$f_i^j=f_j^i$，所在对角线下面的元素没有写出。

## 练习

(1) 运用投影算符，写出水分子的对称坐标。

(2) 写出反式 $N_2Cl_2$ 的对称坐标，并求出红外和喇曼光谱的不可约表示。

(3) 硝酰氟($NO_2F$)是一个四体的平面型分子。试建立久期方程并确定此分子的振动频率。

# 第十章　晶体的对称性、空间群和点阵振动

## 10.1　引言

一个晶体可以看作为是由一群原子、分子或离子固定在一个指定骨架的每个阵点上的结果。这样一种结构的对称性，作为一个整体是由选择来作为复制这种结构的群的对称性所决定的。一般说来，点阵这个词是表示一种排列，在这种排列中位于每个阵点上只有一个原子。假如在每一个阵点上放置一组原子或原子"基"，这样所形成的结构就称为晶体结构。在结构和构图中，各个"基"原子必须是完全等同的。

测定晶体点阵振动频率的步骤通常是与测定分子振动频率的方法相类似的。如在分子振动中一样，简正方式可根据晶体点群的不可约表示来分类。对称坐标可为简化久期方程的解提供方便。

与分子振动的情况不同，晶体本身存在着两个新的因素，在确定晶体的振动参数时，必须考虑到这些因素。这些因素是(i)晶体中存在着相当大数量的原子；及(ii)要引入平移对称性。事实上，平移对称算符通常是不能与转动及反映的对称算符相交换的，从而增加了问题的复杂性。

## 10.2　空间群和平移子群

如曾在第二章中所提及的，晶体的全部对称元素集合——转动、反映、平移、螺旋转动及滑移面反映构成了一个空间群。就晶

体来说，总共有 230 个空间群。

一个空间群的算符一般可写成$\{R|t\}$的形式，这种形式是一种常规的标记，它表示在转动操作$R$之后继之以平移操作$t$。这样，在操作$\{R|t\}$的作用下若使$x \to x'$，则

$$x' = Rx + t \tag{10.1}$$

因此单纯的转动是用$\{R|0\}$来表示；而单纯的平移即用$\{E|t\}$来表示。这里的 0 是一个零算符；而$E$是恒等算符。因此恒等操作写成$\{E|0\}$。

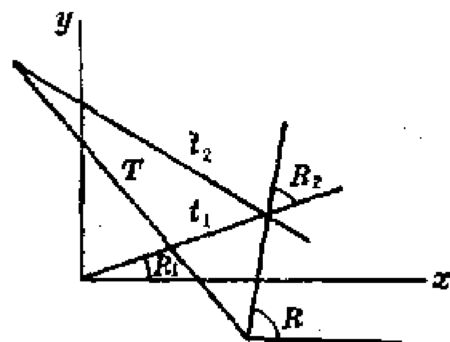



图 10.1

假若一个空间群的两个算符：$\{R_1|t_1\}$和$\{R_2|t_2\}$相继作用在一个任意的位矢$y$上，我们得到

$$y_1 = R_1 y + t_1 \quad 及 \quad y_2 = R_2 y_1 + t_2$$

所以

$$y_2 = R_2 R_1 y + R_2 t_1 + t_2$$

因此相继操作的结果可写成：

$$\{R|T\}y = \{R_2|t_2\}\{R_1|t_1\}y = \{R_2 R_1|R_2 t_1 + t_2\}y \tag{10.2}$$

省略掉运算对象$y$，我们就可写成：

$$\{R_2|t_2\}\{R_1|t_1\} = \{R_2 R_1|R_2 t_1 + t_2\}$$

操作$\{R|t\}$的逆表示为$\{R|t\}^{-1}$。在逆操作作用下，

$$y' = Ry + t$$
$$y = R^{-1}y' - R^{-1}t$$

所以

$$\{R^{-1}|-R^{-1}t\} = \{R|t\}^{-1} \tag{10.3}$$

力学中的定理阐明："任一给定的刚体绕一个特定轴的转动，可由绕任一别的一个平行轴作同样的转动，再继之以使该物体作适当平移至终点来完成。"

上面定理的一般形式，可以采用相似变换来表达。这种一般

形式在晶体动力学研究中经常采用。

若$R$是空间群中相对于晶体中某特定点的一个转动。那么绕通过与原点距离为$t'$的一个点的另一平行轴的转动$R$，可表示如下：

$$
\begin{aligned}
&\{E|t'\}^{-1}\{R|0\}\{E|t'\}\\
&\qquad=\{E|t'\}^{-1}\{RE|Rt'\}=\{E^{-1}|-E^{-1}t'\}\{RE|Rt'\}\\
&\qquad=\{E^{-1}RE|E^{-1}Rt'-E^{-1}t'\}=\{R|Rt-t'\}\\
&\qquad=\{R|t\},\ (\text{当}Rt-t'=t\text{时})
\end{aligned}
\tag{10.4}
$$

倘若注意到(10.4)式是在一般情况下得出的，从而$R$也可以是非真转动。此外，在晶体中涉及平移的这些点的选择是可以任意的。

容易看到，平移形成了空间群$\tau$的一个子群$T$。单纯平移算符$\{E|T\}$的相似变换为

$$
\{R|t'\}^{-1}\{E|T\}\{R|t'\}=\{E|T'\} \tag{10.5}
$$

(10.5)式表明，子群$\{E|T\}$是不变的。由于平移算符是可对易的，因此其子群为阿贝耳群，并有一个一维的表示。在子群中出现的平移$T$是该子群的初基平移。

$$
T=n_1t_1+n_2t_2+n_3t_3 \tag{10.6}
$$

由矢量$T$所定义的一组终点称为点阵，因此点阵是一种三维的、有规则的类似于网状的结构。

## 10.3 晶胞

在一个平面的网格中，从任一阵点到下一个阵点的距离为初基平移。相同方向上这个距离的两倍就是第三个点所处的位置，以此类推。当三个独立的初基平移的长度和方向均为已知时，点阵也就被确定了。从同一点出发的在三个不同方向上的三个这样的平移，勾划出一个晶胞。一个晶胞的内部结构可看作是由原子、

分子或离子按不同方式排列而构成，每一种排列方式都形成一种内部结构。晶胞群 $W$ 可由包括空间群的全部成员，根据基本的初基平移所约化来定义。虽然 $U$ 群的全部操作是包括在 $Y$ 群中，但不能构成它的子群，这是由于引进了一些附加的对称元素，如螺旋轴及滑移面的缘故。因此晶胞群是相应于该点阵平移子群的空间群的商群。商群能将晶胞内原子及分子的运动进行分类，经过这样的分类后平移运动就可完全被除去，或者如一般认为的：对于平移对称操作来说，振动是不变的。因此除去平移运动后的那些运动是晶体中原子及分子的真振动。

在一个晶胞中的分子有一个“格点”群，它不但是分子点群而且也是结晶体点群的子群。

## 10.4 布喇菲点阵

点群是晶体对称操作的集合，并使这些对称操作处于固定的点上。从前面讨论已清楚：基的点群也必定是其伴生点阵的点群。在结晶的固体中只允许有 32 种点群。点群表已列在表 2.3 上。

晶体只可能有 14 种不同的点的平行六面体网络，称之为布喇菲点阵。布喇菲点阵可由选择一个基本的初基平移特定集、一个任意的原点以及对于全部整数 $n_1$、$n_2$、$n_3$、…位于 $T$ 上的生成点来产生。在布喇菲点阵中全部阵点都是等价的。布喇菲点阵必定有与它的基同样多的点对称性。对于一个给定的晶体来说，除由它的布喇菲点阵所规定者外，不能再有其他的平移对称性。换言之，只能有 14 种基本不同类型的平移对称性。相应于一些转动和反映的各种布喇菲点阵规定了晶体所属的“系统”或“晶系”。如在第二章中所述的共有七个晶系。七个晶体系统及对于每一个系统的布喇菲点阵陈述于下。在这里，晶体的晶系是按对称性增加的顺序来叙述的。

**1．三斜对称性**

对每一个晶胞来说 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 及 $t_1 \neq t_2 \neq t_3$。这里只有一种布喇非点阵。

**2．单斜对称性**

对于每一个晶胞来说 $\alpha = \gamma = \pi/2$, $\beta \neq \alpha$; $t_1 \neq t_2 \neq t_3$。有两种布喇非点阵表示在图 10.3 上。

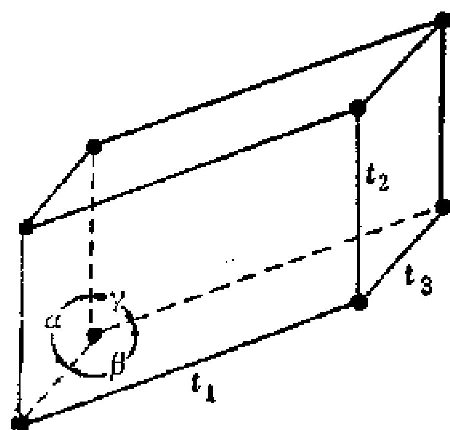



图 10.2　普通晶胞(三斜)

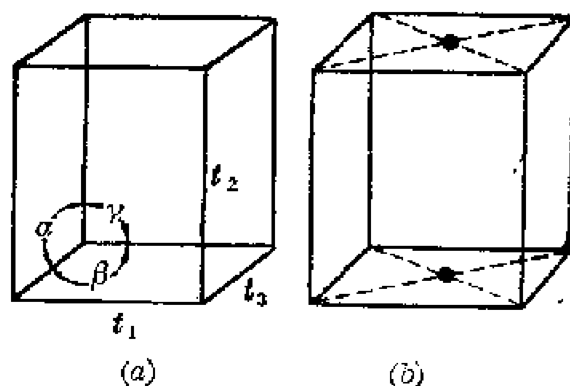



图 10.3　(a) 简单单斜；(b) 底心单斜

**3．正交对称性**

对于每一个晶胞来说 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$; $t_1 \neq t_2 \neq t_3$。有四种布喇非点阵表示在图 10.4 上。

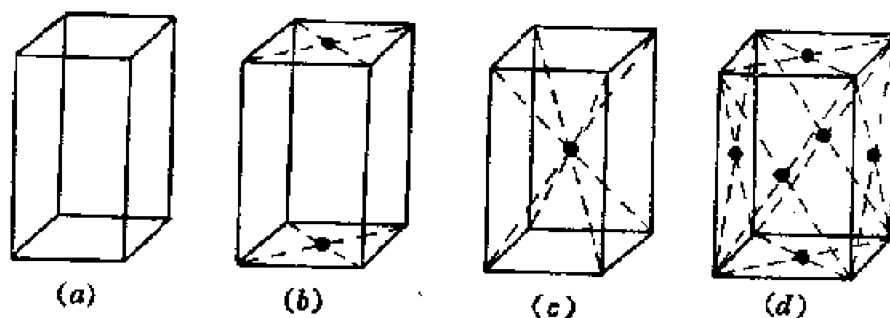



图　10.4

(a) 简单正交晶胞；(b) 底心正交；(c) 体心正交；(d) 面心正交晶胞

**4．四方对称性**

对于每一个晶胞来说 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$; $t_1 = t_2 \neq t_3$。有两种布喇非点阵表示在图 10.5 上。

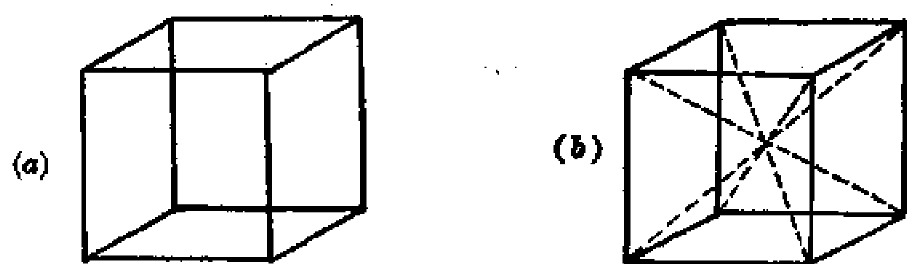



图 10.5 (*a*) 简单四方；(*b*) 体心四方

**5．三方对称性**

对于每一个晶胞来说 $\alpha=\beta=\gamma\neq\pi/2<2\pi/3$; $t_1=t_2=t_3$。只有一种布喇菲点阵表示在图 10.6 上。

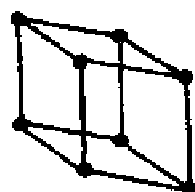


图 10.6 三方晶胞

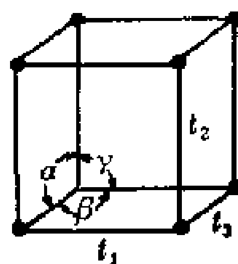



图 10.7 六方晶胞

**6．六方对称性**

对于每一个晶胞来说 $\alpha=\beta=\pi/2$, $\gamma=2\pi/3$; $t_1=t_2$, $t_1\neq t_3$。只有一种布喇菲点阵，其晶胞表示在图 10.7 上。

**7．立方对称性**

对于每一个晶胞来说 $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$; $t_1=t_2=t_3$。有三种布喇菲点阵的晶胞表示在图 10.8 上。

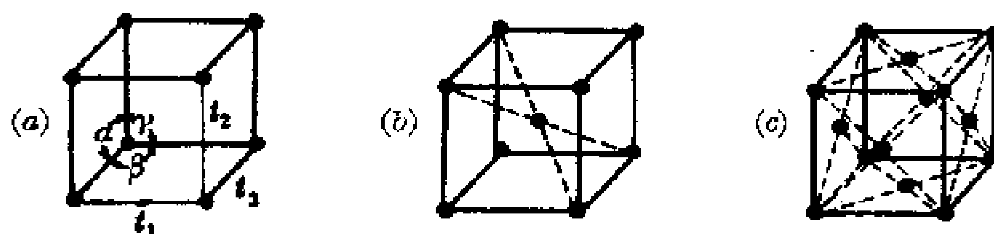



图 10.8 (*a*) 简单立方晶胞；(*b*) 体心立方晶胞；(*c*) 面心立方晶胞

## 10.5 晶体点群

从(10.3)节中我们已知道，在晶体的一个广义点上，其对称操作是包括和平移相结合的操作在内。若略去平移操作，则每一个点是与一组点操作相连系，而这组点操作构成一个群。对于晶体中的所有点来说，情况都是相同的。这就有可能发现一个唯一的点群，用此点群来对整个晶体作出局部的描述。这种点群就称为结晶学点群。从对称性来考虑，只允许有32种这种结晶学点群。这种群是系统的一个子群，也可以是较低对称性的其他系统的一个子群。但是，假若(i)这种结晶学点群是该系统的一个子群；及(ii)这种结晶学点群不包括在一个较低对称性的系统中，那末习惯上就把晶类看作为与晶系有关。这个准则使得晶系与在第(2.3)节中所给出的类之间发生联系。

## 10.6 在晶体振动中的应用

如前所述，在一个晶体的晶胞中的分子存在一个格点群，它既是分子点群又是结晶学点群的子群，而且此格点群是与这两个点群同构的。为了理解晶体中的振动，了解群与它的子群之间的相互关系——相关定理——是极为重要的。这个定理可叙述为：

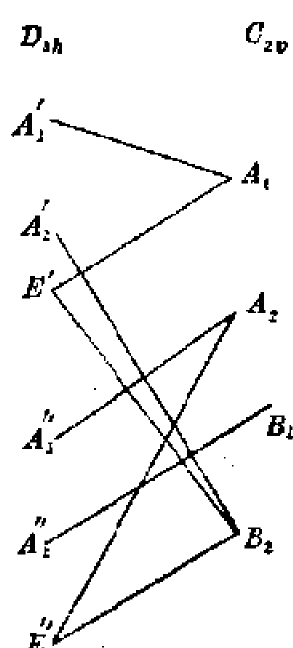
"一个群的不可约表示的任何基也是群的任何子群表示(不一定是不可约表示)的基。"(此定理的证明可见："Molecular Vibration" by Wilson, Decius and Cross, McGraw-Hill & Co., 1955)。我们将在下面的两种情况中来阐明满足此定理的应用。

设想有这样一种情况，若 $B^{35}Cl_3$ 中的一个氯原子被 $^{37}Cl$ 原子所取代。由于分子中同位素原子的改变，将引起分子的对称性有一些小的变化。这种微扰使 $B^{35}Cl_3$ 分子的 $D_{3h}$ 对称群降低到其子群 $C_{2v}$，也就是新分子 $B^{37}Cl_3$ 的对称群。比较这些点群的特征标

表，就能建立群和它的子群之间的关系。$C_{2v}$ 的特征标表列在 6.3 节中，而 $D_{3h}$ 的特征标表转抄于下，并指出其相当的 $C_{2v}$ 表示。

| $D_{3h}$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | $\sigma_v(yz)$ | $C_{2v}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $A_1$ |
| $A_2'$ | 1 | 1 | $-1$ | 1 | 1 | $-1$ | | $B_2$ |
| $E'$ | 2 | $-1$ | 0 | 2 | $-1$ | 0 | | $A_1+B_2$ |
| $A_1''$ | 1 | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | | $A_2$ |
| $A_2''$ | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | 1 | | $B_1$ |
| $E''$ | 2 | $-1$ | 0 | $-2$ | 1 | 0 | | $A_2+B_1$ |

$D_{3h}$ 和 $C_{2v}$ 两个点群之间的相关图表述于下：

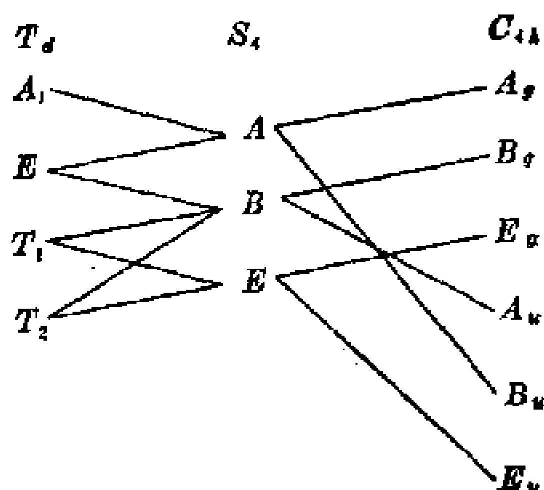



当将相关定理应用到晶体中去时，显示出所研究的这两个点群的生成表示发生了变化。群论方法并不能给我们用来确定分子及其晶体周围介质偏离分子点对称性的程度。当这种偏离是小的时候，分子光谱表明它们的频率并没有发生任何位移。当这种偏离相当大时，如由相关图所表明的，常常可由出现禁阻带来指出选择定则的改变。例如具有 $T_d$ 对称性的四面体 $XY_4$ 分子的 $A_1$ 伸缩振动在喇曼光谱中是活性的；但这种振动在 $C_{3v}$ 中，无论在喇曼光谱或是在红外光谱中都是活性的。

| $C_{4h}$ | $S_4$ | $T_d$ | $S_4$ |
|---|---|---|---|
| $A_g$ | $A$ | $A_1$ | $A$ |
| $B_g$ | $B$ | $A_2$ | |
| $E_g$ | $E$ | $E$ | $A+B$ |
| $A_u$ | $B$ | $T_1$ | $A+E$ |
| $B_u$ | $A$ | $T_2$ | $B+E$ |
| $E_u$ | $E$ | | |

再举一个固体的例子来说明。钨酸钙 $CaWO_4$ 晶体属于 $C_{4h}$ 空间群。X-射线的研究已经证明，在每一个晶胞中有两个 $WO_4$ 单元。虽然分离的 $WO_4$ 根具有 $T_d$ 的对称性，但每个W原子却位于 $S_4$ 对称性的格点上。这些点群的相关表如下所示。

钨酸钙晶体中的晶胞群和分子点群之间的相关图表示如下：




取单个四面体的简正坐标来分析，$WO_4$ 单元生成 $A_1+E+2T_2$；因此相关图表明它在 $S_4$ 中生成 $2A+3B+2E$。由于一个晶胞中有两个 $WO_4$ 单元，所以在 $S_4$ 中由两个单元生成的表示为 $4A+6B+4E$。与晶胞群的关系如下：

$$2A —— A_g+B_u;\quad 2B —— A_u+B_g;\quad 2E —— E_g+E_u$$

因此两个 $WO_4$ 单元在它们的振动中生成如下的表示：

$$2A_g+3B_g+2E_g+3A_u+2B_u+2E_u。$$

在晶体中分子的振动如若(i)晶体的空间群；(ii)原子的格点群以及(iii)分子的数目都是知道的话，则其振动就可以被分解。晶胞内各种分子振动的相互耦合会产生出这样一种振动，这种振动有相当于该晶体点群操作的对称性。就 $CaWO_4$ 来说，分子是靠结晶学点群的反演操作来联系的。晶胞中分子的相互作用尚没有很好地被了解。当这种相互作用的结果被正确观察到时，就被认为是“相关场分裂。”

必须注意：固体的裂开或选择定则的改变，通常是由于分子与其周围介质的静电相互作用所引起的。显而易见，在离子型物质中这种效应是强烈的，而在有机物分子中这种效应却要小得多。由

于在固态时氢键的相互作用将对有机物带来显著的影响。

曾经被波托(Porto)和斯科特(Scott)观测到(Phys. Rev., **157**, 716, 1967), $CaWO_4$ 中的(W—O)是属于 $T_d$ 中的 $T_2$ 表示振动，而且由于对称性从 $T_d$ 降低到 $C_{4h}$，从而在它的喇曼光谱中这个谱带就被分裂为 778($A_u$)、793($A_g$)、838($B_g$)和 797($E_g$)$^{-1}$ 这样四条谱带。

由晶胞中的点阵、分子及原子的振动和彼此有关的振动对分子内部尺寸都不会有任何影响。如果一个晶胞中有 $N$ 个原子，则归于基频方式的振动将有 $3N$ 个。这 $3N$ 个振动并不是全部属于分子的内部振动。其中的一些是由点阵振动所产生的。例如在钨酸钙晶胞中有 36 个振动方式，其中有 18 个属于内部振动，而另 18 个属于点阵振动。

点阵振动可在约为 200 $cm^{-1}$ 的低频数量级内被观测到。点阵振动可用同晶型取代物技术用实验方法来识别和分离。设想一个 AX 晶体，其中 X 是一个有许多原子所组成的原子团。当 A 被一个较重的原子替代时，晶体的结构仍保持不变，这些点阵振动主要是由原子 A 的运动所引起，因此谱线将向低频方向位移。

# 参考书目


1. Group theory and its physical applications L. M. Falicove, The University Chicago Press. Chicago, 1960.
2. Applied group-theoretic and matrix methods Bryan Higman Oxford at the Clarendon Press, 1955.
3. Molecular Symmetry-An introduction to group theory and its uses in Chemistry D. Schonland D. Van Nostrand Company Ltd. London, 1965.
4. Chemical application of group theory F. Albert Cotton Wiley-Interscience, New York, 1971.
5. Molecular Vibrations E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius and Paul C. Cross McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1955.
6. How to use groups J. W. Leach and D. J. Newman Methuen & Co. Ltd. Science Paperbacks London, 1969.

# 附 录 I

## 一些重要对称群的特征标表

### 1. 无轴群

| $C_1$ | $E$ |
|---|---|
| $A$ | 1 |

| $C_s$ | $E$ | $\sigma_h$ | | |
|---|---|---|---|---|
| $A'$ | 1 | 1 | $x, y, R_z$ | $x^2, y^2, z^2, xy$ |
| $A''$ | 1 | $-1$ | $z, R_x, R_y$ | $yz, xz$ |

| $C_i$ | $E$ | $i$ | | |
|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | $R_x, R_y, R_z$ | $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ |
| $A_u$ | 1 | $-1$ | $x, y, z$ | |

### 2. $C_n$ 群

| $C_2$ | $E$ | $C_2$ | | |
|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | $z, R_z$ | $x^2, y^2, z^2, xy$ |
| $B$ | 1 | $-1$ | $x, y, R_x, R_y$ | $yz, xz$ |

| $C_3$ | $E$ | $C_3$ | $C_3^2$ | | $\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | $z, R_z$ | $x^2+y^2, z^2$ |
| $E$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$ | $(x, y); (R_x, R_y)$ | $(x^2-y^2, xy); (yz, xz)$ |

| $C_4$ | $E$ | $C_4$ | $C_2$ | $C_4^3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $z, R_z$ | $x^2+y^2, z^2$ |
| $B$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | | $x^2-y^2, xy$ |
| $E$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$ | $(x, y); (R_x, R_y)$ | $(yz, xz)$ |

| $C_5$ | $E$ | $C_5$ | $C_5^2$ | $C_5^3$ | $C_5^4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z, R_z$ | $x^2+y^2, z^2$ |
| $E_1$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$ | $(x, y); (R_x, R_y)$ | $(yz, xz)$ |
| $E_2$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$ | | $(x^2-y^2, xy)$ |

## 3. $D_n$ 群

| $D_2$ | $E$ | $C_2(x)$ | $C_2(y)$ | $C_2(z)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2$, $y^2$, $z^2$ |
| $B_1$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $z$, $R_z$ | $xy$ |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $y$, $R_y$ | $xz$ |
| $B_3$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $x$, $R_x$ | $yz$ |

| $D_3$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | | $x^2+y^2$, $z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | −1 | $z$, $R_z$ | |
| $E$ | 2 | −1 | 0 | $(x, y)$; $(R_x, R_y)$ | $(x^2-y^2, xy)$; $(xz, yz)$ |

## 4. $C_{nv}$ 群

| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_{v'}(yz)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $z$ | $x^2$, $y^2$, $z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ | $xy$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $x$, $R_y$ | $xz$ |
| $B_2$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $y$, $R_x$ | $yz$ |

| $C_{3v}$ | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | $z$ | $x^2+y^2$, $z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | −1 | $R_z$ | |
| $E$ | 2 | −1 | 0 | $(x, y)$; $(R_x, R_y)$ | $(x^2-y^2, xy)$; $(xz, yz)$ |

| $C_{4v}$ | $E$ | $2C_4$ | $C_2$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z$ | $x^2+y^2$, $z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ | |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | | $x^2-y^2$ |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | | $xy$ |
| $E$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | $(x, y)$; $(R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$ |

## 5. $C_{nh}$ 群

| $C_{2h}$ | $E$ | $C_2$ | $i$ | $\sigma_h$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ | $x^2$, $y^2$, $z^2$, $xy$ |
| $B_g$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $R_x$, $R_y$ | $xz$, $yz$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $z$ | |
| $B_u$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $x$, $y$ | |

## 5. $C_{nh}$ 群 (续)

| $C_{3h}$ | $E$ | $C_3$ | $C_3^2$ | $\sigma_h$ | $S_3$ | $S_3^5$ | | $\Sigma=\exp(2\pi i/3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ | $x^2+y^2,\ z^2$ |
| $E'$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\Sigma$<br>$\Sigma^*$ | $\Sigma^*$<br>$\Sigma$ | 1<br>1 | $\Sigma$<br>$\Sigma^*$ | $\Sigma^*$<br>$\Sigma$ | $(x,\ y)$ | $(x^2-y^2,\ xy)$ |
| $A''$ | 1 | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $z$ | |
| $E''$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\Sigma$<br>$\Sigma^*$ | $\Sigma^*$<br>$\Sigma$ | $-1$<br>$-1$ | $-\Sigma$<br>$-\Sigma^*$ | $-\Sigma^*$<br>$-\Sigma$ | $(R_x,\ R_y)$ | $(xz,\ yz)$ |

| $C_{4h}$ | $E$ | $C_4$ | $C_2$ | $C_4^3$ | $i$ | $S_4^3$ | $\sigma_h$ | $S_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ | $x^2+y^2,\ z^2$ |
| $B_g$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | | $x^2-y^2,\ xy$ |
| $E_g$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $i$<br>$-i$ | $-1$<br>$-1$ | $-i$<br>$i$ | 1<br>1 | $i$<br>$-i$ | $-1$<br>$-1$ | $-i$<br>$i$ | $(R_x,\ R_y)$ | $(xz,\ yz)$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $z$ | |
| $B_u$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | | |
| $E_u$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $i$<br>$-i$ | $-1$<br>$-1$ | $-i$<br>$i$ | $-1$<br>$-1$ | $-i$<br>$i$ | 1<br>1 | $i$<br>$-i$ | $(x,\ y)$ | |

## 6. $D_{nh}$ 群

| $D_{2h}$ | $E$ | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $i$ | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2,\ y^2,\ z^2$ |
| $B_{1g}$ | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $R_z$ | $xy$ |
| $B_{2g}$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | $R_y$ | $xz$ |
| $B_{3g}$ | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | $R_x$ | $yz$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $-1$ | | |
| $B_{1u}$ | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $-1$ | 1 | 1 | $z$ | |
| $B_{2u}$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $y$ | |
| $B_{3u}$ | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | 1 | $-1$ | $x$ | |

## 7. $S_n$ 群

| $S_4$ | $E$ | $S_4$ | $C_2$ | $S_4^3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ | $x^2+y^2,\ z^2$ |
| $B$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | $z$ | $x^2-y^2,\ xy$ |
| $E$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $i$<br>$-i$ | $-1$<br>$-1$ | $-i$<br>$i$ | $(x,\ y);\ (R_x,\ R_y)$ | $(xz,\ yz)$ |

**8．立方体群**

| $T$ | $E$ | $4C_3$ | $4C_3^2$ | $3C_2$ | | $\Sigma = \exp(2\pi i/3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2+y^2+z^2$ |
| $E$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\Sigma$<br>$\Sigma^*$ | $\Sigma^*$<br>$\Sigma$ | 1<br>1 | | $(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$ |
| $T$ | 1 | 0 | 0 | $-1$ | $(R_x,\ R_y,\ R_z);\ (x,\ y,\ z)$ | $(xy,\ xz,\ yz)$ |